Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Dr. Josef Maria Eder,

Docent an der k. k. technischen Hochschule und k. k. Professor an der Staats-Gewerbeschule in Wien, Ehrenmitglied der Association Belge de Photographie, des Vereins zur Förderung der Photographie in Berlin, des Photographischen Vereines in Berlin, in Wien, in Frankfurt a. M., der Photographic Society of Great Britain, des Photographic Club in London, der London and Provinzial Photographic Association, Inhaber der Goldenen Medaille der Photographischen Gesellschaft in Wien, der silbernen Fortschritts-Medaille der Londoner Photographischen Gesellschaft, des ersten Preises bei der Internationalen Photographischen Ausstellung in Wien etc.

Mit etwa 1000 Holzschnitten und 6 Tafeln.

Zwölftes Heft.
(Vierten Theiles erstes Heft.)

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1887.

Die photographischen

Copirverfahren mit Silbersalzen

(Positiv-Process)

auf

Salz-, Stärke- und Albumin-Papier etc.

von

Dr. Josef Maria Eder,
Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien etc.

Mit 93 Holzschnitten.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1887.

Alle Rechte vorbehalten.

Inhalt des zwölften Heftes.

Die photographischen Copirverfahren mit Silbersalzen (Positiv-Process).

Erstes Capitel.

Seite

Einleitung in die Copir-Verfahren 1

Copien ohne Hervorrufung. S. 1. — Copien mit Hervorrufung. S. 1. — Silbercopirprocess. S. 1.

Zweites Capitel.

Geschichtliches über die Silbercopirprocesse 3

Versuche von Hellot, Scheele, Wedgwood und Davy. S. 3. — Talbot's Erfindung der Papierphotographie. S. 4. — Fixiren mit verschiedenen Substanzen. S. 5. — Chlorsilber- und Bromsilber-Papier. S. 5. — Lichtpauserei. S. 6. — Verschiedene Silbersalze. S. 7. — Hervorrufungs-Copien. S. 8. Milchserum- und Eiweiss-Papier. S. 8. — Gelatine-Papier. S. 8. — Tonen der Bilder. S. 9. — Einführung der Gold-Doppelsalze. S. 13. — Rhodansalze. S. 14. — Räuchern mit Ammoniak. S. 14. — Cerat und Gelatiniren der Bilder. S. 15. — Haltbare Copir-Papiere. S. 16.

Drittes Capitel.

Chemische Vorgänge bei der Entstehung der photographischen Silberdrucke 17

Verhalten silbersalzhaltiger Papiere am Lichte. S. 17. — Verhalten von Leim und Eiweiss gegen Silber am Lichte. S. 18. — Fixiren der Bilder. S. 19. — Zusammensetzung der Silberdrucke. S. 19. — Verhalten beim Vergolden. S. 19. — Einwirkung von Reagentien. S. 22. — Geschwefelte Bilder. S. 23.

Viertes Capitel.

Die photographischen Grundlagen des positiven Copirprocesses mit Silbersalzen 24

Silbernitrat auf Papier. S. 24. — Chlorsilber-Papier. S. 24. — Einfluss verschiedener Chloride. S. 26. — Copiren unter farbigen Gläsern. S. 26. — Bromsilber-Papier. S. 27. — Chlorbrom-Papier. S. 28. — Jodsilber im Copirprocess. S. 28. — Organische Substanzen im Copirprocess (Leim, Gummi, Eiweiss, Molken, Casein). S. 28. — Silberalbuminat. S. 30. — Silbernitrat. S. 31. — Silberoxydammoniak. S. 32. — Silbersulfat. S. 33. — Chlorsaures, überchlorsaures, phosphorsaures, kohlensaures, chromsaures, citronensaures Silber etc. etc. S. 32—38.

Fünftes Capitel.

Seite

Photographische Bestimmungen der Lichtempfindlichkeit verschiedener Silbersalze 39

Sechstes Capitel.

Wirkung des Sonnenspectrums auf verschiedene im Copirprocess verwendete Silberverbindungen 51

Siebentes Capitel.

Ueber die zu den photographischen Copirprocessen verwendeten Papiersorten 54

Roh-Papiere; Fabrikation. S. 54. — Einfluss der Leimung. S. 55. — Rives- und Steinbach-Papier. S. 57. — Gebräuchliche Grössen. S. 58. — Pergamentisirtes oder unlöslich gemachtes Papier. S. 58. — Email-Papier. S. 58.

Achtes Capitel.

Einfaches Salz-Papier 60

Herstellung desselben. S. 60. — Einfluss der Salzmenge. S. 61.

Neuntes Capitel.

Silberdrucke auf Arrow-root-Papier und leimhaltigem Papier 62

Ueberzug des Papieres mit Stärke (Arrow-root; Tapioka). S. 62. — Salzung. S. 64. — Gelatinehaltige Papiere. S. 65. — Räuchern, Vergolden, Fixiren. S. 65.

Zehntes Capitel.

Herstellung und Aufbewahrung des Albumin-Papieres . . . 66

Allgemeine Eigenschaften von Albumin. S. 66. — Herstellung der Albuminlösung. S. 67. — Salzung und verschiedene Zusätze. S. 69. — Gefärbtes Albumin-Papier. S. 71. — Ueberziehen des Papieres mit der Albuminschichte. S. 71. — Trocknen und Satiniren des albuminirten Papieres. S. 72. Papier mit coagulirtem Eiweiss. S. 74. — Aufbewahrung des Albumin-Papieres. S. 74.

Elftes Capitel.

Das Positiv-Silberbad 76

Chemische Vorgänge beim Silbern. S. 76. — Darstellung des Silberbades. S. 77. — Veränderung des Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung. S. 78. — Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad (Säuren, Nitrate, Alaun, Cadmium- und Kupfersalze, Urannitrat, Alkohol, Zucker, Glycerin etc. etc.). S. 79.

Zwölftes Capitel.

Silberverbrauch beim Copirprocess. — Analyse der Silberbäder 83

Silberverbrauch. S. 83. — Argentometer. S. 84. — Silberprobe nach H. W. Vogel. S. 85. — Silberprobe nach Volhard. S. 87. — Silberprobe nach Gay-Lussac. S. 87. — Silberprobe nach Krüger. S. 88. — Silberbadwage. S. 88.

Dreizehntes Capitel.

Seite

Sensibilisiren, Trocknen und Aufbewahren der empfindlichen Papiere 89

Sensibilisiren von Albumin-Papier. S. 89. — Vorrichtung hierzu. S. 90. — Trocknen des Papieres. S. 91. — Aufbewahren des gesilberten Papieres. S. 92; mittels sodahaltigem Papier. S. 92; mittels Wachs-Papier. S. 92; in verschlossenen Büchsen. S. 92; über Chlorcalcium. S. 93. — Herstellung von haltbarem gesilberten Papier (Dauer-Papier). S. 94; mittels salpetrigsaurem Kali. S. 94; durch Waschen und Räuchern mit Ammoniak. S. 95; mit Citronensäure. S. 95; mit Weinsäure und Oxalsäure. S. 95. — Goldbäder für Dauer-Papier. S. 96.

Vierzehntes Capitel.

Räuchern mit Ammoniak 97

Räucherkasten; Einlagen mit kohlensaurem Ammoniak im Copirrahmen. S. 98.

Fünfzehntes Capitel.

Das Copiren 99

Das Copir-Atelier. S. 99. — Copirrahmen und Copirrahmengestell. S. 100. — Copiren im Sonnenlicht, zerstreuten Licht, hinter matten oder grünen Gläsern etc. S. 103. — Vignettenbilder und Ovalbilder. S. 104. — Mezzotint-Bilder. S. 108. Copiren von mehreren Negativen; Combinationsdruck. S. 109.

Sechszehntes Capitel.

Das Tonen (Schönen) der Bilder 111

Tonen mittels Schwefelung. S. 111; mittels Platinsalzen. S. 111; mittels Goldsalzen. S. 112. — Chlorgold, Bromgold und Golddoppelsalze. S. 112. — Saure, neutrale und alkalische Goldbäder. S. 113. — Normalgoldlösungen und Goldverbrauch. S. 113. — Vorschriften zur Herstellung von Goldbädern für Albumin-Papier (Goldbad mit Kreide, essigsaurem Natron, Borax, Soda, Chlorkalk, Rhodanammonium etc. etc.). S. 114. — Die Manipulationen beim Tonen. S. 119. Tonen vor und nach dem Fixiren. 119. — Gemischte Ton- und Fixirbäder. S. 119. — Das Waschen der Copien vor dem Vergolden. S. 120.

Siebzehntes Capitel.

Das Fixiren und das Waschen nach demselben 122

Eigenschaften des Fixirmittels. S. 122. — Fixirnatron, Cyankalium, Ammoniak, Kochsalz, Rhodanammonium, Natriumsulfit. S. 123. — Vorgänge beim Auflösen von Chlorsilber in Fixirnatron. S. 123. — Zusätze zum Fixirbade (Ammoniak, Soda etc.) S. 124. — Waschen nach dem Fixiren. S. 124. — Waschapparat und selbstthätige Waschvorrichtungen. S. 125. — Zerstörung von Fixirnatron mit chemischen Mitteln. S. 131. — Probe im Waschwasser auf Fixirnatron. S. 131. — Jodstärkeprobe. S. 132. — Electrolytische Probe. S. 132.

Achtzehntes Capitel.

Die gebräuchlichen Bildformate 133

Bogengrösse photographischer Papiere. S. 133. — Zerschneiden von Cartons. S. 135.

Neunzehntes Capitel.

Seite

Das Fertigmachen der Copien 136

Zerschneiden der Abdrücke. S. 136. — Stahl-Trimmer und andere Schneidevorrichtungen. S. 137. — Aufkleben der Bilder; Kleister; Gelatinelösung etc. S. 138. — Hilfsvorrichtungen beim Aufziehen der Bilder auf Carton. S. 138. Bilderpresse. S. 139. — Trockenes Aufziehen auf Carton. S. 139. — Satiniren der aufgezogenen Bilder. S. 140. — Verschiedene Satinirmaschinen; Heisssatinirmaschinen. S. 142. — Bombée- und Camée-Bilder. S. 144. — Plaque-Bilder oder Majolika-Bilder. S. 145. — Retouchiren und Poliren der Papierbilder. S. 145. — Glanzwachs oder Cerat. S. 145. — Firnissen der Copien. S. 146. — Gelatiniren oder Emailliren der Bilder. S. 146. — Fehler beim Copirprocess. S. 147. — Abschwächen zu dunkler Copien. S. 150. — Das Vergilben und Verblassen der Silberdrucke. S. 150. — Wiederherstellung vergilbter Bilder. 154. — Das Verziehen der Papierbilder. S. 154.

Zwanzigstes Capitel.

Directe Copien auf Emulsions-Papier 156

Chlorsilbercollodion. S. 156. — Chlorsilbergelatine. S. 156. — Chlorocitrat-Papier. S. 157.

Einundzwanzigstes Capitel.

Silberdruck auf Harz-Papier 160

Harze mit Chlorsalzen. S. 160. — Harze mit Phosphaten oder Boraten. S. 161. — Gemischte Harz- und Gelatine-Präparationen. S. 161.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

Entwicklungsbilder auf Silber-Papier 162

Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Papier mit Gallus- oder Pyrogallussäure. S. 163; auf Eiweiss-Papier. S. 165; auf Jod-Chlor-Papier. S. 165; auf Jod-Brom-Papier. S. 165; auf Brom-Papier. S. 165. — Entwicklungsbilder auf Malerleinwand. S. 166. — Entwicklungsbilder auf Emulsions-Papier. S. 167.

Literatur über Copirprocesse mit Silbersalzen 168

ERSTES CAPITEL.

EINLEITUNG ZU DEN COPIRVERFAHREN AUF PAPIER.

Wird ein Bild, eine Zeichnung oder eine photographische Matrize auf ein lichtempfindliches Papier gelegt und dem Lichte ausgesetzt, so tritt an allen jenen Stellen, wo das Sonnenlicht durchdringen und auf das lichtempfindliche Präparat einwirken kann, eine Zersetzung ein. Diese Processe verlaufen je nach der Natur der angewendeten lichtempfindlichen Substanzen verschieden und es entsteht entweder unmittelbar ein deutliches sichtbares Bild, oder ein unsichtbares Lichtbild, welches durch Behandlung mit anderen chemischen Präparaten sichtbar gemacht wird. (S. Band 2, S. 1.) Die erstgenannten Bilder (Copien), welche man so lange dem Lichte aussetzte, bis sie vollkommen deutlich sichtbar sind, wollen wir directe Copien oder Copien ohne Hervorrufung nennen (z. B. Copien auf Albuminpapier, Cyanotypien etc.). Wird das empfindliche mit Silberverbindungen getränkte Papier nur kurze Zeit belichtet, so dass ein wenig oder gar nicht sichtbares Bild entsteht, welches (z. B. mit Gallussäure) als kräftiges Bild hervorgerufen wird, so nennt man solche Bilder „Copien mit Hervorrufung“ oder „Hervorrufungs-Copien“. Werden zu diesen Copirprocessen keine Silberverbindungen verwendet, sondern andere Verbindungen (z. B. Eisen- und Cyanverbindungen, Platin etc.), so erhalten diese Verfahrungsarten besondere Namen (z. B. Cyanotypie, Platinotypie etc.).

Wir wollen zunächst die Copirprocesse auf Papier mit Silberverbindungen (sog. Silbercopirprocess oder Silberdruck) erörtern.

Das Wesen des Silber-Copirprocesses ist einfach. Man tränkt ein Blatt Papier zuerst mit einer Kochsalzlösung und dann, nach dem Trocknen, mit einer Auflösung von Silbernitrat, wodurch sich im Papier und an dessen Oberfläche Chlorsilber bildet, welches (sowie das Silbernitrat am Papiere) die Eigenschaft hat, sich im Sonnenlichte rasch zu schwärzen. Es liegt auf der Hand, dass man auf diese Weise hinter

einer Zeichnung eine negative Copie erhält, d. h. die weissen Stellen werden in der Silbercopie schwarz erscheinen und umgekehrt. Deshalb werden solche Papiere nach dem Belichten unter einem Negative eine positive Copie geben; diese Copirprocesse sind von ausserordentlicher Wichtigkeit zur Herstellung von positiven Abzügen auf Papier nach den in der Camera aufgenommenen Negativen. Fixirt werden diese positiven Papierbilder dadurch, dass man sie in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron taucht, welches das unverändert gebliebene Chlorsilber auflöst und dadurch das Lichtbild haltbarer macht.

So einfach und kurz beschrieben das Princip des positiven Silbercopirprocesses auf Papier erscheint, so erforderte dessen Ausarbeitung bis zur Herstellung schöner künstlerischer Copien die lange Arbeit vieler Forscher, und die Erzielung guter Resultate hängt von vielen Umständen ab, welche nunmehr genauer beschrieben werden sollen.

ZWEITES CAPITEL.

GESCHICHTLICHES ÜBER DIE COPIRPROCESSE MIT SILBERSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit eines mit Silbernitrat getränkten Papieres wurde von Hellot zuerst 1737 erwähnt; freilich machte er von seiner Entdeckung keinen anderen Gebrauch, als dass er die Silberlösung als sympathische Tinte benutzte, welche auf weissem Papier Schriftzüge gab, die im Finstern Monate lang unsichtbar blieben, in der Sonne aber schon nach einer Stunde dunkel hervortraten. Dies war die erste Anwendung eines mit Silberlösungen lichtempfindlich gemachten Papieres, wie der Verfasser zuerst in seiner „Geschichte der Photochemie“ [1]) nachgewiesen hatte.

Scheele benutzte 1777 zuerst ein mit Chlorsilber bestrichenes Papier zur Untersuchung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums und Sennebier wiederholte 1782 diesen Versuch[1a]). Wedgwood veröffentlichte im Jahre 1802 zuerst seine bereits im 1. Band unseres „Handbuches“ (S. 4) erwähnte Abhandlung über die Wiedergabe von Bildern durch das Licht. Der Titel der Abhandlung ist: „Bericht über eine Methode Gemälde auf Glas zu copiren und Profile auf Silbernitrat durch die Wirkung des Lichts zu machen“. Wedgwood copirte auf diese Weise „den Schatten einer Figur“, Glasgemälde, sowie Blätter und die Flügel von Insecten. Davy fügte dieser Abhandlung im Jahre 1802 hinzu, dass er mit dieser Methode Bilder des Sonnenmikroskopes copirt habe. Wichtig ist die Thatsache, dass er schon damals erkannte, dass das Chlorsilber lichtempfindlicher als Silbernitrat-Papier ist; er schrieb: „bei Vergleichung der Wirkungen, welche das Licht auf Chlorsilber hervorbringt mit denen auf Silbernitrat, erschien es evident, dass das

1) Phot. Corr. 1881. Bd. 18, S. 5 u. ff.

1a) Eder, Geschichte d. Photochemie (Phot. Corresp. 1881).

Chlorsilber das empfindlichste sei." Davy erzeugte das Chlorsilber-Papier sowohl durch Aufstreichen des Chlorsilberniederschlages, als durch Befeuchten des Papieres mit Silbernitrat und dann mit verdünnter Salzsäure. Davy versprach, Versuche über das Fixiren dieser Lichtbilder anzustellen; jedoch misslangen seine Bestrebungen und Davy liess nichts mehr von weiteren photographischen Versuchen vernehmen.

Talbot nahm im Jahre 1834 die Versuche Wedgwood's mit Papier, welches mit Silbernitrat getränkt war, wieder auf (s. unser „Handbuch" Bd. 2, S. 77) und war damals insbesondere bestrebt Bilder in der Camera obscura zu erhalten. Jedoch misslang dies in Folge der zu geringen Lichtempfindlichkeit dieses Präparates. Er trat mit seinen Versuchen erst an die Oeffentlichkeit, als Daguerre's Erfindung im Jahre 1839 von sich reden machte. Ohne Zweifel war die Thätigkeit Talbot's auf dem Gebiete der Photographie im Allgemeinen und auf dem speciellen Gebiete der Photographie auf Papier eine sehr fruchtbare und bahnbrechende.

Fox Talbot zeigte in einem Brief vom 29. Januar 1839 der französischen Academie der Wissenschaften an, dass er eine Reclamation, betreffs der Priorität zur Fixirung von Lichtbildern in der Camera obscura gegenüber Daguerre absenden werde[2]), wobei er allerdings nicht den Erfolg seiner Prioritätsansprüche gegenüber Daguerre in dieser allgemeinen Fassung erzielte, aber das unbestreitbare Recht auf die Priorität der Fixirung der Papierbilder erwarb. Am 30. Januar 1839 theilte nämlich Talbot[3]) der Königl. Societät in London mit, dass sein Verfahren darin bestehe, dass er Papier mit einer gewissen (nicht näher genannten) Substanz überziehe und exacte Copien von Zeichnungen, Gravuren, Manuscripten etc. gewinne.

Am 20. Februar theilt Talbot in einem Briefe an Biot (Mitglied der französischen Academie der Wissenschaften) die Beschreibung seines Verfahrens, Lichtbilder auf Papier herzustellen und zu fixiren, mit. Er tränkte Papier mit Kochsalzlösung, brachte es dann in ein Silbernitratbad und trocknete es beim Feuer. Schon damals erkannte er, dass die Concentration der Salzlösung von Einfluss auf die Empfindlichkeit sei. Talbot erwähnte, dass man damit leicht Blätter und Blumen im Sonnenlicht copiren kann. Er gab damals an, dass solches Papier mit Silbernitratüberschuss empfindlicher sei, als solches, welches schliesslich nochmals in einem Kochsalzbad gebadet wurde; jedoch könne man, schreibt Talbot, dieses Papier sofort wieder empfindlicher machen, wenn man es wieder in Silberlösung badet; dann werde es sogar empfindlicher als nach dem ersten Silberbade und gestatte sogar die Erzeugung

2) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 171.
3) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 303.

von Bildern in der Camera obscura (?). Besonders wichtig sind Talbot's Angaben über das Fixiren der Papierbilder und besonders hierin besteht der grosse Werth und die historische Wichtigkeit seiner Publikation über die photographischen Papierbilder. Er gab drei Fixationsmittel an: 1. Das erste Mittel, womit er Erfolg hatte, war Jodkalium, welches das Silbersalz des Papieres in sehr unempfindliches Jodsilber umwandelt. Er schrieb es in geringer Concentration vor. 2. Eine starke Kochsalzlösung, in welche das Papierbild getaucht wird. 3. Zeigt Talbot an, dass ihm Herschel eine sehr schöne Methode zur Fixirung mitgetheilt habe, er könne jedoch diese Erfindung Herschel's (nämlich, wie sich später herausstellte, die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron) ohne Bewilligung des letzteren noch nicht mittheilen.

Am 1. März 1839 theilte Talbot[4]) als neues Fixirmittel Ferrocyankalium mit, welches jedoch nicht immer sichere Resultate gebe. Nunmehr machte er auch Herschel's Erfindung allgemein bekannt, dass nämlich das unterschwefligsaure Natron ein ausgezeichnetes Fixirmittel sei. Herschel hatt nämlich in den Jahren 1819 und 1820 die Salze der unterschwefligen Säure entdeckt und studirt und die lösende Wirkung des unterschwefligsauren Natrons für Chlorsilber schon damals gefunden. Talbot erkannte die ganze Tragweite dieser Entdeckung und bemerkte mit Recht, dass der Vortheil der Herschel'schen Methode darin bestehe, dass sie das Chlorsilber gänzlich aus dem Papier entfernt und nicht bloss die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze herabdrückt (wie dies z. B. beim Jodkalium der Fall ist).

Am 15. März 1839 schrieb Talbot eine weitere Mittheilung an Biot, welche in der französischen Academie der Wissenschaft verlesen wurde und die wichtige Entdeckung der grossen Lichtempfindlichkeit von Bromsilber-Papier enthielt[5]). Er tränkte Papier mit Silbernitrat, dann mit Bromkalium und hierauf nochmals mit Silbernitrat und trocknete es dann. Er fand, dass dieses Papier selbst im schwachen Lichte sehr empfindlich sei und im Lichte anfangs bläulichgrün, dann olivengrün und schwarz werde. Talbot erhielt sogar in der Camera nach 6—7 Minuten ein Bild eines Fensters. Die Fixation geschah wie beim Chlorsilber-Papier. Biot bestätigte die grosse Lichtempfindlichkeit des Talbot'schen Bromsilber-Papieres[6]).

Durch Talbot und Herschel war somit die Grundlage unserer photographischen Copirverfahren auf Chlorsilber-Papier und Bromsilber-Papier gelegt worden.

4) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 341.
5) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 409.
6) Compt. rend. 1839. Bd. 8, S. 410.

Den beiden Engländern gebührt das Verdienst, den photographischen Process auf Papier lebensfähig gemacht und das beste Fixirmittel gefunden zu haben.

Talbot erkannte auch die grosse Wichtigkeit des Copirprocesses auf Papier zu jenen Zwecken, welche wir kurzweg als Lichtpauserei bezeichnen. Er legte nicht nur 1839 Copien von Zeichnungen vor (s. o.), sondern am 23. März 1840 übersendete er der französischen Academie der Wissenschaften getreue photographische Copien von alten Schriften und Documenten, deren Genauigkeit und Leserlichkeit auch die Mitglieder der Academie des Belles-Lettres zur vollen Anerkennung veranlasste[7]).

Auch Daguerre hatte eine Methode angegeben, um Chlorsilber-Papier herzustellen. Biot theilte diese Methode in der Sitzung der französischen Academie der Wissenschaften vom 18. Februar 1839 mit[8]), welche Daguerre schon seit 1826 gekannt haben soll. Er tränkte Papier mit „Salzsäure-Aether", dann mit Silbernitrat. Das Fixiren geschah in sehr unvollkommener Weise durch Waschen mit Wasser.

Die Methode Daguerre's mit Salzsäure-Aether fand jedoch keinen Eingang in die photographische Praxis.

(Ueber die gleichfalls im Jahre 1839 publicirte Methode Lassaigne's, durch Copiren directe positive Copien zu erhalten, haben wir schon an anderer Stelle berichtet. S. unser Ausführliches Handbuch der Photographie Bd. 2, S. 47.)

Im Jahre 1840 stellte Herschel seine wichtigen Untersuchungen über das Verhalten verschiedener auf Papier aufgetragener Silberverbindungen gegen das Sonnenspectrum an. Er verglich Silbernitrat-, Chlorsilber- und Bromsilber-Papier und fand, dass das „chemische Spectrumbild" auf ersterem 1,57 mal länger als das leuchtende sichtbare Spectrum war, bei Chlorsilber war es 1,8 mal und bei Bromsilber sogar 2.16 mal länger, so dass die Ueberlegenheit des letzteren in Bezug auf Empfindlichkeit gegen verschiedene Strahlen daraus hervorging[9]).

Auch Becquerel gab an, dass ein mit Bromkaliumlösung bestrichenes, getrocknetes und mit Silbernitrat behandeltes Papier empfindlicher ist, als Chlorsilber-Papier[10]).

Fyfe beschrieb im Jahre 1839 eine Methode zur Herstellung von photographischem Papier mit phosphorsaurem Silber. Er behandelte

7) Comp. rend. Bd. 10, S. 485.
8) Comp. rend. 1839. Bd. 8, S. 246.
9) Philos. Transact. for 1840. S. 26.
10) Bibl. univers. Bd. 33, S. 400. Pogg. 1841. Bd. 130, S. 43.

entweder Papier nacheinander mit phosphorsaurem Natron und Silbernitrat oder bestrich das Papier mit einer Lösung von phosphorsaurem Silber in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. Die damit hergestellten Lichtbilder fixirte er mit Ammoniak[11]). Diese Methode fand jedoch keine Anwendung in der photographischen Praxis (s. u.).

Vérignon hat zuerst im Februar 1840 ein Chlorbromsilber-Papier empfohlen (gesalzen mit Chlorammonium, Bromnatrium und Chlorstrontium), unter der Bemerkung, dass das Bromid das Papier empfindlicher als reines Chlorid mache[12]). Er fixirte mit Fixirnatron.

Zum Salzen der positiven Copirpapiere wurden ausser Chloriden oder Bromiden allerlei Präparate empfohlen, z. B. Jodide, Fluoride etc.

Z. B. A. v. Buda salzte Positivpapier mit Chlorammonium, Bromkalium, Jodammonium und Fluorammonium[13]).

Taylor theilte 1840 mit, dass man ein verbessertes Copirpapier dadurch erhalte, wenn man das mit Kochsalz gesalzene Papier mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (durch Zusatz vom Ammoniak zu Silbernitrat, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst) imprägnirt[14]) und Talbot beschrieb 1844 ein ganz ähnliches Verfahren[15]).

Nach vielen Versuchen und den practischen Erfahrungen vieler Jahre erkannte man das Chlorid als das beste Salz für den Positivprocess, welches in der Folge der Hauptbestandtheil der Salz- oder Albumin-Papiere, sowie der Emulsions-Copirpapiere blieb, zu welchem allerdings häufig verschiedene Zusätze gemacht wurden; unter diesen verdient besonders der Zusatz der Citrate Erwähnung.

Hardwich studirte im Jahre 1856 das Verhalten des citronensauren Silbers im positiven Copirprocess genauer. Damit zubereitetes Papier wird am Lichte ziegelroth, durch Zusatz eines löslichen Chlorides geht diese Farbe in Purpur über. Er benutzte 6 1/2 g Citronensäure, welche mit Soda neutralisirt wurde, 6 1/2 g Salmiak, 0,6 g Gelatine und 300 g Wasser. Das Bild erscheint nach dem Belichten braun oder purpurfarbig und nach dem Fixiren ziegelroth. Im Goldbade wird es jedoch schön purpurfarbig oder purpurschwarz. Benutzt man statt einer reinen Silbernitratlösung zum Sensibilisiren ammoniakalische Silberlösung, so wird die Empfindlichkeit grösser. Die Bilder werden bei Gegen-

11) Edinb. new philos. Journ. 1839. S. 144. Dingler, Polytech. Journ. Bd. 74, S. 55.
12) Compt. rend. 1840. Bd 10, S. 336.
13) Horn, Phot. Journ. Bd. 4, S. 8. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1855. S. 4.
14) Athenaeum. No. 670. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 77, S. 467.
15) Repert. of pat. inv. Jan. 1844, 47. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 92, S. 44.

wart des Citrates kräftiger als ohne dasselbe und haben den unangenehmen blauen Ton nicht[16]).

Die Erfindung Talbot's, auf Jodsilberpapier mit kurzer Belichtung Bilder mit der Gallussäure-Hervorrufung herzustellen, wurde im Jahre 1841 gemacht und in England patentirt (s. Bd. 2, S. 78). Diese Methode ist insofern für den Copirprocess von Wichtigkeit, weil sie auch zur Herstellung positiver Drucke sowie von Vergrösserungen Anwendung fand.

Im Jahre 1848 hatte Niepce de St. Victor an Stelle des Talbot'schen Negativpapieres eine auf Glas aufgetragene Stärke- oder Eiweissschichte eingeführt (S. Bd. 2, S. 95). Blanquart-Evrard hatte sich kurze Zeit darauf mit dem Albuminverfahren auf Glas beschäftigt und im Jahre 1850 fand er, dass Albumin oder Milchserum sowohl auf Negativ-Papier als auf Positiv-Papier günstig wirke, indem die Bilder hierdurch an Feinheit gewinnen (S. Bd. 2, S. 80).

Blanquart-Evrard legte in der Sitzung der französischen Academie der Wissenschaften am 27. Mai 1850[17]) seine Methode der Präparation von photographischem Papier mittels eines Gemisches von Milchserum und Eiweiss vor; er beabsichtigte dadurch die Bräunung des Papieres beim Entwickeln mit Gallussäure (nämlich für Negativ-Papiere) zu hindern. Zugleich beschrieb er die Präparation von Positivpapier mit Eiweiss, welches er mit Kochsalz salzte und mit concentrirter Silberlösung (1 : 4) sensibilisirte. Er fand, dass das Albumin-Papier Copien von sehr schönem Ton und einer grossen Feinheit gibt[18]).

Da die Porosität und Rauheit des Papieres ein Hinderniss für die Feinheit in den positiven Abdrücken auf Papier ist, so erwies sich die Einführung derartiger Ueberzüge sehr günstig. Noch heute wird das gesilberte Albumin-Papier in grosser Menge für photographische Positive verwendet.

Im April 1851 theilte Blanquart-Evrard mit, dass sich Bilder aus Albuminpapier mittels Gallussäure und Essigsäure entwickeln lassen[19]).

Ein gelatinirtes Chlor-Brom-Papier wurde um das Jahr 1850 oder 1851 für den Positiv-Process empfohlen und zwar wurde in einer

16) Journ. Phot. Society London. Bd. 3, S. 6. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 23.

17) Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 663.

18) „Le papier positif préparé à l'albumine donne des épreuves quelque peu luisants, mais d'un ton plus riche et d'une finesse et d'une transparence beaucoup plus agréables" — schreibt Blanquart a. a. O.

19) Compt. rend. 1851. Bd. 32, S. 555.

in dieser Zeit erschienenen Broschüre von Romieu[20]) eine Mischung von 8 Theilen Gelatine, 25 Theilen Chlornatrium und 3 Theilen Bromkalium zum Präpariren des Papieres empfohlen, welches auf einem starken Silberbade sensibilisirt wurde. Vielleicht gab die von Poitevin im Mai 1850 veröffentlichte Methode der Herstellung von Negativen auf Glas mittels Leim die Anregung zu der obigen Anwendung des Leimes im Positivprocess. —

Unter den für positive Abdrücke angewendeten Substanzen wurde Stärkemehl zuerst von De Brebisson angewendet[21]). Er präparirte Papier (statt mit Albumin) mit gekochter Tapioka-Stärke[22]), welcher er Seesalz oder Salmiak zusetzte, sowie eventuell etwas Weinsäure oder Bernsteinsäure, um mehr russschwarze Töne zu erhalten.

Die positiven Papierbilder auf Chlorsilberpapier weisen in der Regel einen unschönen Farbenton auf, der sich dem Ziegelroth nähert. Das Schönen und Dunkelfärben der Bilder geschah Anfangs vermittels Schwefel; die Ueberführung des Bildes in dunkles Schwefelsilber geschah Anfangs mit einem alten oder mit Essigsäure angesäuerten Fixirnatronbad, in welchem sich langsam Schwefel ausscheidet.

In den Vierzigerjahren war nur das Färben der Papierpositive mittels Schwefelung durch Fixirnatronbäder, welche in Folge eingetretener Zersetzung Schwefel ausschieden, bekannt. Alte Fixirnatronbäder färben die Papiercopien allmählig braun. Blanquart-Evrard beschrieb im Jahre 1847 diese Wirkung des Fixirnatrons[23]) und erwähnt, dass der Grund des Dunklerfärbens in einer Reaktion des Silbernitrates auf das Eixirbad bestehe und dass man frische Fixirnatronbäder bald in „den gehörigen Zustand" überführen könne (d. h. dass es die Papierbilder dunkel färbt), wenn man in das Bad ein wenig concentrirte Silberlösung giesst[24]).

Blanquart-Evrard hatte auch den Zusatz von Essigsäure zum Fixirbade empfohlen. — Der Abbé Laborde fügte eine Mischung von essigsaurem Ammoniak und Essigsäure[25]) zum Fixirnatron (Cosmos, vom 16. Dec. 1853). — Durch alle diese Zusätze wird aus dem Fixirnatron die ällmählige Ausscheidung von Schwefel bewirkt.

---

20) In Valicourt's Manuel de Photogr. 1851, S. 317, findet diese Broschüre Erwähnung: „Dans une brochure récemment publié par la maison Romieu nous trouvons un nouveau mode de préparation du papier positif."

21) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 6.

22) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47.

23) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 32.

24) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 104, S. 275.

25) Vergleich die analoge Vorschrift von Barreseoil und Davanne im Bullet. Soc. franç. de Photogr. 1855. S. 107.

Aubrée färbte die Copien, indem er sie aus dem Fixirnatronbade nahm und ohne abzuspülen in verdünnte Salpetersäure (4 : 250 Theilen Wasser) legte, worin die Farbe dunkler wurde[26]).

Das Schönen (Tonen) der positiven Papierbilder mit Goldsalzen wurde von Le Gray im Jahre 1850 eingeführt. In seiner Broschüre „Traité pratique de photographie sur papier et sur verre" (Juni 1850. Paris), in welcher auch zuerst der Verwendung des Collodions Erwähnung geschah (s. Bd. 2, S. 108), beschrieb Le Gray die Herstellung possitiver Papierbilder auf Salzpapier Er empfahl nicht nur das Fixiren mittels eines Fixirnatronbades, dem etwas Silbernitrat zugesetzt war und auf S. 22 erwähnt er, dass er sehr schöne sammtartige Töne erhielt, wenn er die Copien in ein Bad von sog. Sel d'or (d. i. unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron) in einer Verdünnung von 1 : 1000 tauchte. (Die Anwendung des unterschwefligsauren Natron und Chlorgold war nämlich bereits im Jahre 1840 von Fizeau zum Vergolden der Daguerreotypien angewendet worden und das Sel d'or von Fordos und Gélis 1844 beschrieben. S. Bd 2, S. 74.)

Humbert de Molard beschrieb im Jahre 1851 (15. Januar 1851. Société d'encouragement, S. 44) die Anwendung verschiedener Goldbäder. Er wusch die Copien zuerst in Ammoniak, behandelte sie dann mit dem Goldsalz von Gelis und Fodor (unterschwefligsaures Goldoxydulnatron) oder mit einer Lösung von Gold in Königswasser, welche mit Kreide neutralisirt war („Kreide-Goldbad"). Schliesslich fixirte er mit einer jodhaltigen Cyankaliumlösung. Dieser Process war — was das Behandeln mit Ammoniak und Fixiren mit Cyankalium anbelangt — unvortheilhaft, aber er verdient unsere Beachtung, weil wahrscheinlich zum ersten Male in dieser Abhandlung die Anwendung des neutralen Chlorgoldbades (mit Kreide) beschrieben ist.

Später empfahl Le Gray an Stelle des Sel d'or das Behandeln mit einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorgold-Lösung. Er erwähnte in seiner zweiten Broschüre „Photographie; Traité nouveau des procédés sur papier et sur verre" (welche ohne Jahreszahl gedruckt, jedoch nach Dr. E. Hornig im Jahre 1854 erschienen ist), dass man dasselbe zur Verbesserung des Tones der Bilder auf Salzpapier, welches (z. B. bei schlechtem Wetter) nur kurz belichtet und dann mit Gallussäure entwickelt wurde, benützen könne. Ferner empfiehlt er sowohl für Salzpapier- als auch für Albuminpapier-Copien (ohne Hervorrufung) das sauere Chlorgoldbad; die Copien wurden gewaschen, in ein Bad von 1 Theil Chlorgold, 25 Theilen Salzsäure und 1000 Theilen Wasser

26) Compt. rend. 1850. Bd. 30, S. 747.

gebracht, dann gut gewaschen, damit keine Säure ins Fixirbad gelangt, und schliesslich mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Die Salzsäure sollte das freie Silbernitrat in Chlorsilber umwandeln, die Weissen der Copie klären und das Niederschlagen des Goldes auf dem Silberbilde beschleunigen. Le Gray vermied die Anwendung angesäuerter Fixirbäder und suchte jede Schwefelausscheidung in denselben zu vermeiden. Man beobachtete, dass bei dem Tonungsverfahren mit saurer Chlorgoldlösung die Intensität der Copien stark abnimmt und dieselben somit sehr kräftig gehalten werden müssen. Da diese zerstörende Wirkung grösser ist, wenn die Lösung des Chlorids freie Salzsäure enthält, so dachte man daran, die freie Säure durch den Zusatz eines Alkali zu vermindern.

So entstanden an Stelle der anfangs verwendeten sauren Goldbäder die neutralen oder alkalischen, welche nicht nur einen grösseren Reichthum der Farbentöne beim Schönen gaben, sondern auch den Vortheil hatten, das Fixirbad nicht zu verändern, wenn die Papiere aus dem Goldbade in die Fixirlösung gebracht wurden.

Eine mit Kreide neutralisirte Chlorgoldlösung wurde schon, wie erwähnt, von Humbert de Molard (1851) und auch von Bayard[27]) zum Schönen der positiven Bilder angewendet, jedoch liess letzterer dieses Bad nach dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron folgen, was den Farbenton unbeständig machen muss, weil das beim Vergolden entstehende Chlorsilber im Bilde bleibt.

Die Einführung der alkalischen Goldbäder (vor dem Fixiren) verdanken wir Waterhouse in Halifax, wahrscheinlich im Jahre 1858[28]), es wurde kohlensaures Natron (oder später doppeltkohlensaures Natron) zum Chlorgold zugesetzt.

Man benutzte z. B. eine Lösung von 1 Theil Soda in 400 Theilen Wasser und fügte 1 Theil Chlorgold auf 3000—4000 Theile dieser Lösung hinzu[29]).

Die Vortheile dieser Verfahren bestanden nicht nur darin, dass man die Copien nicht so dunkel zu drucken brauchte, weil sie in alkalischen

27) Cosmos. Bd. 6, S. 710.

28) Hardwich nennt Waterhouse als den Erfinder des alkalischen Goldtonungs-Verfahrens (Hardwich, „Manual of phot. Chemistry". 1859. S. 157). Da Hardwich die Methode Waterhouse's änderte, indem er noch eine zur Neutralisation ungenügende Menge Citronensäure hinzufügte und diese seine Methode schon im Dec. 1858 publicirte, so vermuthe ich, dass Waterhouse die alkalische Vergoldung schon 1858 einführte, weil sonst Hardwich die Priorität dieser Neuerung haben würde.

29) S. die Beschreibung des Schönens mit alkalischen Goldbädern von Hughes (Horn, Phot. Journ. 1860. Bd 14, S. 19).

Goldbädern die Bilder weniger stark angriffen, sondern auch dass ein Vergilben der Papiere im Bade nicht eintreten konnte, was leicht geschehen konnte, wenn das Silbernitrathältige Bild in die unterschwefligsaure Goldlösung (Sel d'or) gelangte.

Hardwich führte im December 1858 besonders für Albuminpapier zuerst ein Goldbad mit alkalischer Reaction und einem organischen Salze (nämlich citronensaurem Natron) ein, welches von Vielen als regelmässiger wirkend erkannt wurde und mehr blauviolette Farbentöne als das Soda haltige Bad gab. Hardwich mischte 3 Theile doppeltkohlensaures Natron (? Sesquicarbonat of Soda), 1 Theil Citronensäure und 280 Theile Wasser mit Chlorgoldlösung; die Menge der Citronensäure reichte also nicht hin, um die Soda zu neutralisiren[30]). Statt Citronensäure erwähnte Hardwich die Möglichkeit der Anwendung von Weinsäure[30]).

Maxwell Lyte veröffentlichte im Jahre 1859[31]) die Methode der Vergoldung mittels phosphorsaurem Natron und Goldchlorid (1 g Chlorgold, 20 g phosphorsaures Natron und 1 l Wasser), welche sicherer als die bis dahin gebräuchlichen Goldbäder wirkte und haltbarer war als die Bäder mit Citronensäure; es wirkte insbesondere bei Albuminpapier gut, welches mehr Schwierigkeit beim Schönen im Goldbad darbot, als Salz-Papier. Lyte betonte, dass das Bad schwach alkalisch oder neutral, aber keinesfalls sauer sein dürfe.

In demselben Schreiben erwähnte Maxwell Lyte, dass man statt des phosphorsauren Natrons auch mit dem gleichen Erfolge Borax verwenden könne, und besonders das Boraxbad bürgerte sich später allgemein ein.

John Hey Wod wendete im November 1859 eine Mischung von Borax und doppeltkohlensaurem Natron mit Chlorgold als Tonbad an[32]).

Der Abbé Larbode empfahl kurz darauf (1860) eine Mischung von essigsaurem Natron (3 : 100) und Chlorgold als ein sicheres Goldbad, welches vor dem Fixiren angewendet wurde[33]). Das Schönungsbad mit

30) Journ. of Phot. Soc. London. Dec. 1858; Bullet. de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 22.

31) Der Brief M. Lyte's, welchen er über diesen Process an die französische Photographische Gesellschaft richtete, ist vom 20. December 1858 datirt! Er gelangte jedoch erst in der Sitzung vom 21. Januar 1859 zur Verlesung (Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 34).

32) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 13, S. 38. The phot. Journ., Liverpool and Manchester. Nov. 1859.

33) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 12. Cosmos, 1860. Bd. 16, S. 460. — Es ist mir keine ältere Publikation über das Goldbad mit essigsaurem Natron bekannt als diejenige von Laborde; auch Leake nennt dieses Goldbad das „Laborde'sche" (Phot. News. Bd. 5, S. 458; Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 180). Ich finde auch

essigsaurem Natron erfreute sich bald besonderer Beliebtheit und wird noch heute vielfach verwendet und auch mit anderen Salzen combinirt (z. B. verwendete Hughes[34]) u. A. eine Mischung von essigsaurem Natron und Soda).

Davanne und Girard machten aufmerksam, dass ähnlich wie phosphorsaures und kohlensaures Natron etc., auch der Borax und das geschmolzene essigsaure Natron wirken, indem sämmtliche alkalisch reagiren[35]).

Bereits im Januar 1858 hatte Le Gray die Beobachtung bei der französischen Academie der Wissenschaften niedergelegt, dass es vortheilhaft sei, dem Chlorgoldbade eine Kochsalzlösung beizumischen, weil man dann vor dem Vergolden das Silbernitrat aus den Papieren nicht so sorgfältig auszuwässern brauche; denn dasselbe wird durch Kochsalz sofort in Chlorsilber umgewandelt, welches keine Störung bewirke, wogegen Silbernitrat sich im Fixirnatronbade unter Bildung von Schwefelsilber umsetzen könne[36]).

Als Verbesserung dieses Verfahrens führte Le Gray im selben Jahre das Tonungsverfahren mit Chlorkalk ein, welches gleichfalls zu den alkalischen Goldbädern zu zählen ist, da Chlorkalklösung immer alkalisch (nach Aetzkalk) reagirt. Er löste 3 Theile Chlorkalk in 1000 Theilen Wasser, filtrirte und setzte 1 Theil Chlorgold zu; hierin erhalten die Bilder eine schwarzblaue Färbung. Jedoch hatte diese Methode noch nicht die später übliche Gestalt, weil Le Gray ausserdem die im Chlorkalkgoldbade getonten Bilder noch weiter in ein gemischtes Jod-Fixirnatronbad brachte[37]).

Im Jahre 1860 führte Fordos[38]) in die Photographie die Anwendung von den Golddoppelsalzen, Natriumgoldchlorid und Kaliumgoldchlorid anstatt dem Chlorgold, welches stets sauer reagirt, ein. Gélis und Fordos hatten bereits im Jahre 1844 das Sel d'or, d. i. unterschwefligsaures Goldoxydulnatron, entdeckt; Fordos machte nun aufmerksam, dass sauere Chlorgoldlösungen das unterschwefligsaure Natron allmählig unter Schwefelausscheidung zersetzen. Da die Doppel-

---

Hannafort (in Liesegang's „Der Silberdruck" 1884. S. 2) als Erfinder des Goldbades mit essigsaurem Natron angegeben, ohne dass sich ein Quellennachweis, welcher diese Angabe begründen würde, daselbst vorfindet, oder dass ich eine Publikation Hannaford's, welche älter als die Laborde'sche wäre, vorgefunden hätte.

34) Phot. Archiv. 1863. S. 286.

35) Phot. Archiv. 1864. S. 200.

36) S. Bulletin de la Soc. franç. de Phot. 1859. S. 15.

37) Bulletin de la Soc. franç. de Phot. Januarheft. 1859. S. 13.

38) Bulletin Soc. franç. Phot. Kreutzer, Zeitschr. für Phot. 1860. Bd. 2, S. 153.

chloride neutral sind, so ist die Ursache der Schwefelung der Bilder im Fixirbade vermieden.

Das Kaliumgoldchlorid oder das entsprechende Natriumdoppelsalz konnte in verdünnter Lösung (1 : 1000) ohne weiteren Zusatz einer alkalisch-reagirenden Substanz als Goldbad verwendet werden[39]), jedoch bemerkte Hardwich[40]) und viele Andere, dass man durch Zusatz von etwas Alkali etc. die Farbe der Copien abändern könne. In der Folge wurden häufig diese Doppelsalze an Stelle des Chlorgoldes in den verschiedenen Goldbädern benutzt.

Das Goldchloridcalcium wurde zuerst von Sutton in England im Jahre 1862 verwendet[41]) und Schnauss theilte mit, dass man es einfach durch Sättigen des sauren Chlorgoldes mit kohlensaurem Kalk (Kreide) erhalten könne[42]). Die „Kreidegoldbäder" fanden später häufig Anwendung.

Schwefelcyanammonium als Fixirmittel wurde zuerst von Meynier im Jahre 1863 angegeben[43]). Es bürgerte sich zu diesem Zwecke nicht ein, jedoch erlangte das Tonbad mit Chlorgold und Schwefelcyanammonium für positive Bilder mehr Bedeutung, welches gleichfalls von Meynier zuerst im Jahre 1863 angewendet wurde[44]) und dieses Bad giebt nicht nur schöne warme Nuancen bei Albuminpapier, sondern es wurde später, insbesondere für Bilder auf Chlorsilbercollodion, angewendet.

Das Abschwächen übermässig kräftig copirter positiver Papierbilder mit Cyankalium wurde bereits von Vernier im Jahre 1860 empfohlen[45]), welcher eine Lösung von 1 Theil Cyankalium, 6 Theilen Ammoniak und 1000 Theilen Wasser benutzte.

Das Räuchern des gesilberten Albumin-Papieres mit Ammoniak wurde zuerst von R. Le Grice in Aachen im Jahre 1857 in seiner Broschüre „Erfahrungen auf dem Gebiete der practischen Photographie" (S. 100) angegeben; er schrieb: „Wird Albuminpapier starken Ammoniakdämpfen in einem geschlossenen Raume ausgesetzt, so lässt es sich leichter behandeln (mit Goldbädern) und die absorbirte Quantität Ammoniak macht es empfindlicher."

Das Ueberziehen des Papier-Positivs mit einer Mischung von Wachs und Terpentinöl hatte bereits Anderson im Jahre 1855 angewendet

39) Liesegang, Phot. Archiv. 1860. S. 80.
40) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 163 aus Brit. Journ. Bd. 8, S. 54.
41) Phot. Archiv. 1863. Bd. 4. S. 14.
42) Phot. Archiv. 1863. S. 15.
43) Phot. Archiv. 1863. S. 65.
44) Phot. Archiv. 1863. S. 208.
45) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 272 aus La Lumière. 1860. S. 81.

und sehr schöne Ansichten von Rom damit zugerichtet. Golch Hepburn hatte diese Methode von Anderson erfahren und weiter verbreitet[46]).

Maxwell Lyte wendete schon 1856 das gegenwärtig allgemein benutzte Cereat zum Wachsen der Papierpositive an, indem er mit Wachs und Terpentin „eine Art Pomade" machte und diese mit Flanell auf das Bild rieb[47]).

Die jetzt noch häufig in Anwendung stehende Methode, Papierbilder mittels einem auf Glas aufgetragenen Gelatineüberzug mit Hochglanz zu versehen (sog. Emailliren der Papierbilder) beschrieb bereits Mayall aus Paris im Jahre 1851 im „Athenaeum"[48]). Er rieb eine Spiegelglasplatte mit Ochsengalle ein, trug eine Gelatineschicht auf dieselbe auf und presste nach dem Erstarren der Schichte das befeuchtete positive Lichtbild auf. Nach dem Trocknen werden die Ränder eingeschnitten und das Bild abgehoben. Diese Behandlung der Papierbilder fand viele Nachahmung.

Auch Le Brebisson überzog die Stärke-Papiercopien mittels eines Pinsels mit einer Mischung Hausenblase und Gummi[49]).

Davanne und Girard machten 1859 die Mittheilung, dass gesilbertes Papier sehr lange unverändert aufbewahrt werden kann, wenn man es in einer vollkommen trockenen Atmosphäre verwahrt; nach drei Monaten gab ihnen unter solchen Umständen das Papier dieselben Resultate, wie am ersten Tage[50]). Marion hatte nach diesen Angaben eine Büchse mit doppeltem Boden, worin Chlorcalcium zum Absorbiren der Feuchtigkeit vorhanden war, zum Conserviren von empfindlichen Papieren construirt und der französischen Photographischen Gesellschaft im Januar 1859 vorgelegt[51]).

Seely schlug 1859 vor, das gesilberte Albumin-Papier dadurch haltbarer zu machen, dass man das Positiv-Silberbad durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sauer macht[52]). Die Salpetersäure wirkt jedoch bei weitem nicht so günstig (insbesondere für den Farbenton der Bilder), als der Zusatz von Citronensäure zum Positiv-Silberbad, welches im Jahre 1869 von Adolf Ost in seiner Broschüre „Wichtige Enthüllungen auf dem Gebiete der Photographie" (Wien, 1869) zuerst empfohlen wurde. Er liess das Albuminpapier auf einem

46) Horn, Phot. Journ. 1855. Bd. 3. S. 87.

47) Journ. Phot. Soc. London. Bd. 2, S. 307. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 27.

48) Auch Dingler, Polytechn. Journ. 1851. Bd. 122, S. 217.

49) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 49.

50) Bulletin de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 8.

51) Bulletin de la Soc. franç. Phot. 1859. S. 3.

52) Phot. News. 16. Dec. 1859. Horn, Phot. Journ. Bd. 13, S. 63.

Bade von 1 Theil Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure, 1 Theil Alcohol und 12 Theile Wasser durch 2—3 Minuten schwimmen; solches Papier hält sich mehrere Wochen lang, während das auf reinem Silbernitratbad sensibilisirte Albuminpapier an der Luft schon in einigen Tagen bräunlich wird.

Die Herstellung von haltbarem, gewaschenem, sensibilisirtem Albuminpapier (mit Ammoniakräucherung) wurde von Fritz Haugk und Th. Baden in Altona im Jahre 1869 beschrieben[53]). Dieses Papier ist haltbar, ist aber wegen des Mangels an freiem Silbernitrat wenig lichtempfindlich und gibt kraftlose Copien; vor dem Gebrauche muss es Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden, worauf es sehr schöne kräftige Copien liefert.

Leyendecker veröffentlichte 1871 die Methode, ungewaschenes gesilbertes Albuminpapier dadurch längere Zeit in weissem Zustande aufzubewahren, dass er es zwischen Fliesspapier legte, welches mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron getränkt war[54]).

Die weiteren Einzelheiten der verschiedenen Copirmethoden und die Verbesserungen, welche sie im Laufe der Zeit erfahren haben, werden im Nachfolgenden beschrieben werden.

53) Phot. Archiv. 1869. S. 322; 1870. S. 343. Zwischen Baden und seinem Assistenten Haugk brach über die Priorität der Erfindung dieses Processes ein Streit aus, welcher schwer zu entscheiden ist, da beide in demselben Laboratorium arbeiteten. Haugk hatte das Verfahren etwas früher in Krüger's Phot. Zeitung vom 25. October 1869, Baden im Phot. Archiv vom 12. Nov. 1869 publicirt (S. Phot. Archiv. 1870. S. 322 u. 343. Photh. Mitth. Bd. 6, S. 303).

54) Phot. Archiv. 1871. S. 128.

DRITTES CAPITEL.

CHEMISCHE VORGÄNGE BEI DER ENTSTEHUNG DER PHOTOGRAPHISCHEN SILBERDRUCKE.

1. Verhalten silbersalzhältiger Papiere im Lichte. Wenn ein mit Chlorsilber und Silbernitrat präparirtes Papier dem Lichte ausgesetzt wird, so ist die Reihenfolge der Töne (abgesehen von verschiedenen Variationen je nach der Präparationsart): hellviolett, blauviolett, schieferblau, bronzefarbig. Wenn die Bronzefarbe erreicht ist, so tritt keine fernere Veränderung mehr ein. Taucht man das Papier in Fixirnatronlösung, so werden die violetten Töne verändert und die Schicht wird roth- oder gelbbraun.

Reines Chlorsilber oder Papier, welches mit Chlorsilber ohne Silbernitratüberschuss präparirt ist, färbt sich im Lichte wohl auch rasch, aber die Zersetzung schreitet nicht vor und die Färbung ist nicht intensiv (s. S. 25); sie verschwindet grösstentheils im Fixirnatron. Wahrscheinlich bildet sich im Lichte Silbersubchlorid, welches bei weiterer Lichtwirkung nur langsam zu metallischem Silber reducirt wird.

Silbernitrat ist für sich allein auf Papier ziemlich unempfindlich (s. S. 24).

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlorsilber und Silbernitrat verändert sich das Chlorsilber rasch im Lichte, weil das letztere als „chemischer Sensibilisator" wirkt (s. S. 25). Das im Lichte aus dem Chlorsilber ausgeschiedene Chlor wird von dem Silbernitrat absorbirt, bildet neuerdings Chlorsilber, welches sich rasch wieder zersetzt etc.; auf diese Weise erfolgt eine viel kräftigere Veränderung, wie bereits Davanne und Girard, sowie H. W. Vogel, ausführten.

Hierbei wird aus dem Silbernitrat Salpetersäure ausgeschieden und in der That gibt das im Lichte geschwärzte gesilberte Papier an Wasser eine schwach saure Reaction ab (Davanne und Girard).

Bei Gegenwart von Salpetersäure erfolgt die Reduction der Silberverbindungen langsamer und so mag es sich erklären, dass gesilberte Papiere, welche mit Ammoniak geräuchert sind, sich rascher und kräftiger im Lichte schwärzen. In der That verwendet man das Räuchern mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak beim Copirprocess. Es wirkt das Ammoniak als Sensibilisator (Absorptionsmittel für Chlor) und ersetzt einen Ueberschuss an Silbernitrat.

Sobald in den lichtempfindlichen Papierarten ausser Chlorsilber und Silbernitrat noch organische Substanzen (Eiweiss, Gelatine, Stärke etc.) vorhanden sind, so kommt zu der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers auch noch die selbständige Lichtempfindlichkeit des Silberalbuminates oder des Gemisches von Silbernitrat mit Leim oder anderen organischen Substanzen hinzu. Diese Gemische geben an und für sich schon kräftige Lichtbilder von variablem Farbenton, welche jedoch keine so hübschen Copien geben als wenn ausserdem Chlorsilber zugegen ist.

2. Verhalten silberhältiger Leim- oder Eiweiss-Lösungen im Lichte. Nach Davanne und Girard[1]) geben Gemische von gelöster Gelatine, Stärke und Eiweiss mit Silbernitrat und etwas Chlorsilber im Sonnenlichte stets gefärbte Niederschläge, welche etwas unverändertes Chlorsilber, metallisches Silber und organische Substanzen enthalten und eine eigenthümliche dunkle Färbung zeigen; nach dem Behandeln mit Fixirnatron besteht der Niederschlag aus metallischem Silber und enthält noch immer eine organische Substanz. Diese „Verbindungen von Silber und organischen Substanzen" zeigen nach Davanne und Girard in der Farbe dieselben Verschiedenheiten, wie entsprechend präparirte Papiere, indem das im Lichte entstehende frei vertheilte Silber sich mit den organischen Substanzen vereinigt. Hierbei spielt das Silbernitrat in Berührung mit der organischen Substanz die Hauptrolle und das Chlorsilber eine Nebenrolle.

3. Verhalten fester silberhaltiger Leim- oder Eiweiss-Schichten im Licht. Eine Schicht von Gelatine oder Eiweiss, gemischt mit Silbernitrat (auf Glas aufgetragen) färbt sich im Lichte bald purpurbraun und hinterlässt nach dem Fixiren eine ähnliche dunkle Silberschicht, wie sub 2 erwähnt wurde. Chlorsilber in Gelatine oder Albumin vertheilt zeigt dagegen eine verhältnissmässig geringe Aenderung im Lichte (Davanne und Girard[2]).

Nach Davanne und Girard bestehen die im Lichte geschwärzten Bilder auf photographischem Papier, welches Chlorsilber, überschüssiges

1) Recherches sur la formation des epreuves photographiques. 1864. S. 57.

2) Davanne et Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques positives. Paris, 1864.

Silbernitrat und organische Substanzen (Eiweiss, Leim etc.) enthält, aus fein zertheiltem metallischen Silber, welches organische Substanzen festhält, durch welche die verschiedene Färbung des Bildes (je nach der Leimung) erklärt wird.

4. Beim Fixiren der positiven Bilder wird durch das unterschwefligsaure Natron das Chlorsilber, sowie Silberalbuminat und andere unlösliche oder schwerlösliche Silbersalze entfernt. Falls in der Copie Silbersubchlorid verhanden ist, so wird dasselbe in metallisches Silber und sich auflösendes Chlorsilber gespalten. Die im Lichte entstandenen gefärbten Silberverbindungen verändern mit Fixirnatron wohl die Farbe, geben aber die organische Substanz nicht völlig ab (Davanne und Girard).

Gesilberte chlorsilberhaltige Albumin-Papiere geben an eine zweiprocentige Cyankaliumlösung jede Spur von unlöslichen Silbersalzen ab; dieses greift aber auch die Bildstellen der Copie stark an. Unterschwefligsaures Natron oder Ammoniak fixirt nicht so vollkommen, sondern lässt in dem Albumin-Papier eine kleine Spur der Silberverbindung zurück, welche fähig ist sich mit der Zeit zu färben (Davanne und Girard[3]). Beim Fixiren des im Lichte gefärbten Chlorsilber- oder Albumin-Papieres wird die hübsche purpurbraune oder violette Farbe in ein hässliches Gelbbraun verändert, welche man durch das „Schönen", „Tonen" oder Vergolden bessert.

Ammoniak als Fixirer greift die Leimung des Papieres an und wirkt stark auf den Farbenton ein (macht ihn röthlich; Davanne und Girard).

5. Zusammensetzung der Silberdrucke und Verhalten beim Vergolden. Während Davanne und Girard[4]), Spiller[5]) u. A. annehmen, dass beim positiven Silbercopirprocess (Salz-Papier, Albumin-Papier) das dunkle Lichtbild aus metallischem Silber besteht, welches durch beigemengte organische Substanzen (und wohl auch durch den Grad der molecularen Vertheilung verschieden gefärbt ist) — sprach Hardwich[6]) und nach ihm Monckhoven[7]), Abney[8]) u. A. die An-

3) Recherches sur epreuves phot. 1864. S. 66.

4) Davanne et Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. Paris, 1864.

5) Philosoph. Magazine. XIX. S. 186. Kreutzer, Zeitschr. für Phot. 1870. Bd. 1, S. 184.

6) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. — Bericht der Commission der Londoner phot. Gesellschaft. (Hadow, Hardwich, Llewelyn. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. S. 365.)

7) Monckhoven, Traite de Phot. 1880. S. 63.

8) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 199

sicht aus, dass das Silberalbuminat und andere organische Präparate nach der Schwärzung im Lichte nicht metallisches Silber, sondern eine dunkle Silbersuboxyd-Verbindung bilden, welche durch Fixirnatron nur schwierig zersetzt werde. Ein entscheidender Beweis ist weder für die eine noch für die andere Annahme erbracht, trotz der eingehenden Discussion in früheren Jahren[9]).

Hardwich[10]) hebt folgende Punkte als wichtig für die Beurtheilung des Copirprocesses hervor:

Gelatine mit Silbernitrat gesättigt und dem Lichte ausgesetzt, löst sich nicht mehr in heissem Wasser; sie löst sich aber in einer heissen Lösung von Aetzkali und bildet eine blutrothe Lösung. Belichtetes Silberalbuminat löst sich nicht mehr in Fixirnatron, während unbelichtetes sich darin auflöst.

A) Gewaschenes Chlorsilber in einer Collodionschicht auf Glas färbt sich violettblau und diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber von Ammoniak; es dürfte Silbersubchlorid entstanden sein. B) Wird aber eine ebensolche Chlorsilberschicht mit Eiweiss überzogen und in Silbernitrat gebadet, so färbt es sich im Lichte tief olivenbraun; diese Färbung wird von verdünnter Salpetersäure aufgelöst, nicht aber von Ammoniak. Werden die gefärbten Schichten A und B mit Fixirnatron fixirt, so verhalten sie sich gegen Reagentien verschieden. Das fixirte Chlorsilberbild A amalgamirt sich mit Quecksilber, wird von KCy und Kaliumhypermanganat wenig verändert und von Schwefelwasserstoff geschwärzt. Das mit Fixirnatron fixirte Bild mit Silberalbuminat (B) amalgamirt sich nicht mit Quecksilber, wird von Cyankalium langsam gelöst, von Schwefelwasserstoff gebleicht und von Kaliumhypermanganat oxydirt (Hardwich[11]). Daraus folgert Hardwich, dass das Chlorsilberbild vor dem Belichten aus Silbersubchlorid und nach dem Fixiren aus metallischem Silber besteht. Wenn Albumin, Leim etc. zugegen ist, so enthält das Bild Silbersuboxyd, verbunden mit einer organischen Substanz und diese Verbindung wird durch Fixirnatron nicht ganz zersetzt. Denn obgleich sowohl das Silbersubchlorid als das Oxyd durch Fixirmittel zersetzt werden, so scheint dies mit diesem letzteren doch nicht der Fall zu sein, wenn es mit Albumin verbunden ist.[12])

Geschwärztes Silberalbuminat enthält nach Monckhoven[13]) wahrscheinlich eine Verbindung von Silbersuboxyd mit Albumin, denn es löst sich in Salpetersäure weder auf noch entfärbt es sich. Dagegen löst Aetzkali die geschwärzte Verbindung vollkommen auf.

---

9) Vergl. besonders die Broschüre von Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. Paris, 1864 und die Abhandlungen von Hardwich, Hunt, Miller, Malone, Normandy, Conduché (im Journ. phot. Society of London. Bd. 3, S. 5, 20 und 78. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 4, 43, 67 und 73. La Lumière. 1856. S. 118 u. ff. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 166). — Reade nimmt für Davy die Priorität der Idee in Anspruch, dass die photographischen Bilder eine Verbindung von organischer Materie und Silber sind (Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 5. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 4. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 168).

10) Hardwich, Manuel d. phot. Chemie. 1863. S. 23.

11) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 24.

12) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 25.

13) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 63.

Auch Abney[14]) nimmt an, dass Silbernitrat und eine organische Substanz nach Schwärzung im Lichte eine dunkle Verbindung eines Oxydes von Silber und einer organischen Substanz enthält. Dieses Oxyd wäre beständig und nicht durch unterschwefligsaueres Natron angegriffen, während Cyankalium dasselbe angreift.

Die Weissen eines mit Fixirnatron gut fixirten Albuminbildes enthalten nach Sutton[15]) kein Silber mehr. Legt man das Bild in eine sehr schwache Lösung von Schwefelammonium (z. B. 1 Tropfen auf 100 ccm Wasser), so färbt sich das ziegelrothe Bild bald braun bis schwarz und wird schliesslich gelblich, ohne dass sich die Weissen verfärben (Sutton). Nach anderen Angaben sollen jedoch Spuren von Silberverbindungen auch in den Weissen des Bildes enthalten sein.

So fand z. B. Carey Lea in den Weissen der völlig fixirten und vergoldeten Albuminbilder eine geringe Menge Silber vor, deren Anwesenheit er durch die Widerstandsfähigkeit des Silberalbuminates gegen Fixirmittel erklärt[16]).

Lea gibt an, dass in gesilbertem und fixirtem Albumin-Papier in den Weissen Silbersalz noch enthalten ist, weil sich dieses nach dem Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron und Waschen mit Schwefelammonium braunschwarz färbt.

Cyankalium fixirt das Silber höchst vollständig, leider wird aber das Bild auf Albumin-Papier sehr geschwächt. Bekanntlich schwächt Cyankalium das Bild auf Collodion sehr wenig. Der Grund soll in dem Vorhandensein einer organischen Silberverbindung liegen und vielleicht auch in einer feineren Zertheilung des Silbers auf der Papiercopie. (Arch. 1866. S. 913 aus Philad. Phot.)

Unfixirtes gesilbertes Albumin-Papier enthält im Durchschnitt 4,25 Proc. reines Silber[17]).

Fertige fixirte (nicht vergoldete) Albumin-Papierbilder enthalten (bei 100 Grad C. getrocknet) ungefähr 0,116 Gew.-Proc. metallisches Silber.[18])

Bei der Vergoldung (Tonen) der Silberbilder mit Goldlösungen tritt eine einfache Substitution ein, indem an Stelle des metallischen Silbers im Papierbilde sich Gold niederschlägt und dafür eine äquivalente Menge des metallischen Silbers verschwindet. Z. B. wirkt Chlorgold auf Silber nach folgender Gleichung:

$$3\,Ag + AuCl_3 = Au + 3\,AgCl.$$

Es bildet sich also Gold und Chlorsilber; in ähnlicher Weise findet das Tonen mit Platinsalzen statt. Es verwandelt sich also das Silberbild mehr oder weniger vollständig in ein Gold- oder Platinbild.

---

14) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 199.
15) Phot. Corresp. 1869. S. 202.
16) Phot. Corresp. 1867. S. 8.
17) Fähling, Phot. Mitth. Bd. 16, S. 60.
18) Prof. Pohl, Kreutzer's, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 3, S. 139.

Das Verhältniss des ausgeschiedenen Goldes zum zersetzten Silber regelt sich nach den chemischen Aequivalenten der in den Process eintretenden Goldverbindung und des Silbers im Bilde. Allerdings erfolgt nach Davanne und Girard die Substituirung des Goldes für das Silber unter gewöhnlichen Umständen niemals vollständig, sondern die Vergoldung geschieht in diesem Falle ebenso wenig durch die ganze Masse hindurch, als beim Eintauchen einer Silberplatte in eine Vergoldungsflüssigkeit. Das Verhältniss zwischen dem Silber- und Goldgehalte in einer vergoldeten Salz- oder Albumin-Papiercopie ist aber erfahrungsmässig ziemlich beständig.

Gewöhnliche vergoldete und fixirte Silberdrucke enthalten nach Davanne und Girard neben Gold noch viel metallisches Silber und zwar auf 1 Theil Gold noch 2 bis 3 Theile Silber; erst nach 30stündiger Einwirkung des Goldbades sinkt der Silbergehalt unter $^1/_3$ des Goldgehaltes[19]) und selbst nach langer Einwirkung entzieht sich ungefähr $^1/_4$ des in der Copie vorkommenden Silbers der Umsetzung in Gold.

Nimmt man mit Pohl an, dass die fertigen (fixirten) nicht vergoldeten Albuminbilder rund 0,1 Gew.-Proc. metallisches Silber enthalten, so werden sie nach dem Vergolden und Fixiren ungefähr 0,06 Gew.-Proc. Silber und 0,03 Gew.-Proc. Gold enthalten.

Nach Schnauss ist möglich nach langer Zeit eine völlige Umwandlung in Gold herbeizuführen (Phot. Archiv. 1863. S. 51), was Davanne und Girard bestreiten.

6. Verhalten der Silberdrucke gegen Reagentien.

Carey Lea gibt folgendes Resumé seiner Versuche über das Verhalten von Albuminbildern:[20])

1. Kurz fixirte Albuminbilder vergilben in den Weissen durch Wirkung von Ozon. Gehörig lang fixirte Albuminbilder (20 bis 25 Min.) werden durch Ozon (und wahrscheinlich auch bei atmosphärischer Luft) nicht gelb.

2. Schlechtes Waschen vor dem Vergolden beeinträchtigt die Weissen sehr (im Falle des getrennten Tonens und Fixirens).

3. Ein sorgfältiges vergoldetes und fixirtes Bild widersteht verdünnter Salpetersäure (4proc.).

4. Ozon bleicht die Copien viel stärker als Salpetersäure. (Vergoldete Bilder wiederstehen viel besser.)

Albuminbilder werden durch Schwefelwasserstoff gelbbraun, in Chlordampf verschwinden sie gänzlich; schweflige Säure bleicht die

19) Davanne und Girard, Phot. Archiv. 1863. S. 291; 1864. S. 34. (Auch in Davanne und Girard, Recherches sur la formation des epreuves photographiques. 1864.)

20) Phot. Corresp. 1867. S. 17.

Bilder nicht, aber färbt die Weissen gelb[21]). Wird ein fixirtes (nicht vergoldetes) Silberpapierbild einer Schwefelwirkung ausgesetzt, so färbt es sich anfangs schwarz, später verschwindet der Ton und das Bild wird gelb. Das gelbe Product ist nicht schwefelsaures Silber, welches in Wasser löslich ist, während das vergilbte Bild unlöslich ist, sondern eine nicht näher bestimmte Verbindung („gelbes Schwefelsilber"? — [22]).

Werden Silbercopien durch mehrere Monate in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft aufbewahrt, so sind nicht getonte oder gut mit Goldsalz getonte beständig. Die mit Schwefel getonten Copien leiden aber stark und werden fuchsig; die in altem unterschwefligsauren Natron Goldbad getonten ebenfalls. Copien auf Eiweiss- und Caseïn-Papier leiden sehr durch Feuchtigkeit und werden selbst durch einen Wachsüberzug nicht geschützt. Die Einwirkung des Lichtes hat auf das schnellere Verschwinden des Bildes keinen Einfluss (Hardwich[23]).

Jedes geschwefelte oder Schwefel enthaltende positive Silberbild wird mit der Zeit in feuchter Luft gelb[24]).

---

21) Taylor, Phot. Archiv. 1868. S. 309.

22) Hardwich, Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 169. Horn, Phot. Journ. Bd. 5, S. 81. Cosmos. Bd. 8, S. 256.

23) Journ. phot. Soc. London. Bd. 3, S. 39 und Bd. 2, S. 304. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 170.

24) Davanne und Girard (Bull. Soc. franç. 1856. S. 141. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 168. Horn, Phot. Journ. Bd. 6, S. 29).

VIERTES CAPITEL.

DIE PHOTOGRAPHISCHEN GRUNDLAGEN DES POSITIVEN COPIRPROCESSES MIT SILBERSALZEN.

Die Grundlage für den positiven Copirprocess ist das Chlorsilber und das Silbernitrat bei Gegenwart organischer Substanzen, wie Papier, Stärke, Eiweiss, Gelatine, Citronensäure etc.

Das Chlorsilber, sowie das mitunter angewendete Bromsilber etc. wird in der Regel dadurch auf dem Papiere erzeugt, dass dasselbe mit Chlornatrium oder einem anderen Chloride gesalzen und dann durch Baden in Silbernitratlösung empfindlich gemacht wird. Hierbei entsteht Chlorsilber und Natriumnitrat nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Das Silbernitratbad bleibt an der Papierfläche haften und demzufolge findet sich bei dieser Bereitungsweise stets überschüssiges Silbernitrat nebst dem Chlorsilber auf dem Papiere.

Seltener wird das positive Copirpapier mit einer Silbersalz-Emulsion überzogen (Chlorsilbercollodion, Gelatineemulsion).

I. Silbernitrat auf Papier.

Silbernitrat für sich allein auf reinem Papier färbt sich wohl auch im Lichte dunkel, allein nicht so rasch und intensiv, als wenn Chlorsilber zugegen ist. (S. die photometrischen Bestimmungen weiter unten.)

Tränkt man reines Papier, z. B. schwedisches Filtrirpapier, mit Silbernitratlösung, so erhält man graue und kraftlose Copien, welche ungeeignet zur Wiedergabe von Bildern sind. Der Grund liegt theilweise darin, dass die bei der Reduction des Silbernitrates frei werdende Salpetersäure den weiteren Zersetzungsprocess verlangsamt.

Wesentlich grösser wird die Empfindlichkeit, wenn man ammoniakalische Silbernitratlösung verwendet (s. S. 18 und S. 32).

Die Gegenwart von Chlorsilber beschleunigt sehr die photographische Veränderung des gesilberten Papieres, wie bereits Davy (s. S. 3) wusste. Die Empfindlichkeit von Papier, welches Chlorsilber oder Bromsilber neben überschüssigem Silbernitrat enthält, ist bedeutend grösser, als von Papier, welches nur Silbernitrat enthält. Auch phosphorsaures Silber oder citronensaures Silber ist auf Papier lichtempfindlicher als reines Silbernitrat-Papier (Hardwich).

Ein Lichtbild auf reinem Silbernitrat-Papier lässt sich durch blosses Waschen mit Wasser und wenn man dies noch so sorgfältig vornimmt, niemals ganz fixiren. Allerdings ist die Silbermenge, welche zurück bleibt, sehr gering und deshalb dunkelt auch das Bild nicht stark nach. (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç Bd. 5, S. 340. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. I, S. 117.)

Ueber den Einfluss der Eigenschaften des Silbernitrates, sowie von Silberoxydammoniak etc. auf die Copien s. S. 31 unten.

II. Chlorsilberpapier.

Chlorsilber, bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat, färbt sich auf Papier nicht nur rascher (s. S. 17) als Silbernitrat-Papier, sondern auch intensiver und gibt Bilder von grösserer Kraft und besserem Farbenton. Die Gegenwart des Silbernitrates ist bei diesem Processe nothwendig, indem dasselbe bei der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte wie ein Sensibilisator wirkt (s. Bd. I, S. 27 und Bd. I, S. 10) und die Abspaltung des Chlor beschleunigt. War das Silberbad concentrirt, so tritt diese Wirkung deutlicher hervor, als bei verdünnten Silberlösungen.

Wird das Chlorsilber-Papier nach dem Sensibilisiren mit Silbernitrat gut gewaschen, so dass das letztere entweder gänzlich oder bis auf geringe Spuren entfernt wurde, so ist das Papier nicht nur unempfindlicher, sondern hat auch die Eigenschaft verloren, im Lichte sich intensiv zu schwärzen; den Copien mangelt die Kraft und die Tiefe der Schwärzen. Setzt man es aber den Dämpfen von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak aus, so bessern sich die Eigenschaften (s. S. 18).

Die Natur des Chlorides, d. h. das Metall, an welchem das Chlor gebunden ist, hat keinen merklichen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des damit gesalzenen und gesilberten Papieres.

Dies gilt für die gebräuchlichen Chloride, z. B. Chlorkalium, -natrium, -ammonium etc. (M. Dougall[1]), Wright[2]).

Jedoch nehmen die verschiedenen Chloride einen Einfluss auf den Farbenton, welche das damit hergestellte Chlorsilber-Papier im Lichte annimmt. Nach Davanne und Girard[3]) ist der sauere oder alkalische Zustand des Chlorides insofern von Einfluss, als er immer einen mehr rothen Farbenton der Copie erzeugt, als der neutrale Zustand.

Diese Färbungen sind ziemlich deutlich unmittelbar nach dem Belichten sichtbar, ändern sich aber im Fixirnatron sehr, jedoch bleibt in der Regel ein Einfluss auf das fertige Bild etwas kenntlich. So wird Chlorsilberpapier, welches mit Chlornatrium hergestellt und dann mit Silbernitrat sensibilisirt ist, mehr schwärzliche und Chlorbaryum violette Töne geben (Beckingham[4]).

Die genauesten Angaben über das Verhalten des aus verschiedenen Chloriden dargestellten Chlorsilbers macht Hunt.[5]) Die verschiedenen Färbungen, welche das Chlorsilber-Papier unter farbigen Gläsern annimmt, sind:

	Unter			
	blauem Glas	grünem Glas	gelbem Glas	rothem Glas
Salmiak	olivenbraun	blassbraun	braun	dungelorange
Chlorkalium	hellpurpur	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpur	blau	violett	rothbraun
Chlorbaryum	purpur	lila	rothbraun	blassrosa
Chlorcalcium	reichviolett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reichbraun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün.

Drummond[6]) erzeugte verschiedene Töne bei Photographien auf Malerleinwand, je nach der Natur des Chlorides, womit er es salzt:

Mit Chlorammonium (2 Proc.) wird der Ton bläulich, mit Chlorcalcium röthlich, mit Chlorbaryum bräunlich. (Als Silberbad diente 6 Theile Silbernitrat, 48 Theile Wasser, 0,1 Theil Citronensäure.)

1) Jahresber. f. Chemie. 1865. S. 96.

2) Jahresber. f. Chemie. 1866. S. 81.

3) Compt. rendus. Bd. 58, S. 634. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 127, S. 174 und 306.

4) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 44.

5) Nach Gmelin, Handbuch d. Chemie. 5. Aufl. Bd. 1, S. 163.

6) Phot. Archiv. 1867. S. 346.

Gegenwärtig verwendet man zum Salzen von photographischen Papieren (Stärke- oder Albumin-Papier) in der Regel Chlornatrium oder Chlorammonium oder Chlorbaryum.

Hierbei darf man die Verschiedenheit der Aequivalentgewichte bei der Anwendung verschiedener Chloride nicht ausser Acht lassen, z. B. enthalten 10 Theile Chlorammonium soviel Chlor wie 11 Theile Chlornatrium und 22 Theile Chlorbaryum. (Ueber den Einfluss der Menge des Salzes auf den Copirprocess s. u.)

Aus Salzsäure erzeugtes Chlorsilber wurde von Gaudin[7]) in der Photographie auf Papier verwendet. Er setzte ein Blatt Papier eine Minute lang dem Dampf rauchender Salzsäure aus, überstrich dann mit einer fast gesättigten Silbernitratlösung und liess es dann trocknen. Das trockene Papierblatt wurde in der Camera belichtet und mit einer concentrirten schwefelsaueren Eisenvitriollösung hervorgerufen. Fixirt wurde nach dem Waschen mit Aetzammon.

Humbert de Molard empfahl statt des Kochsalzes zur Erzeugung von positivem Chlorsilberpapier reine Salzsäure zu nehmen. Dadurch behauptet er einen schönen Bistre-Ton zu erhalten (Martin, Handb. d. Phot. 1852. S. 117). — Diese Art der Chlorirung des Papieres mit Salzsäure fand niemals Eingang in die photographische Praxis, sondern in der Regel wird Chlornatrium, Chlorammonium und Chlorbarium benutzt.

Setzt man Chlorsilber-Papier Chlordämpfen aus, so wird alles freie Silbernitrat beseitigt. In einer Chlor-Atmosphäre ist gesilbertes Papier sehr lange haltbar.

Es copirt aber nur sehr langsam und gibt nach stundenlangem Copiren in der Sonne ein flaues Bild mit blauem Ton[8]).

III. Bromsilberpapier.

Bereits Herschel (1840) und Becquerel (1841) hatten die grössere Empfindlichkeit des Bromsilbers gegenüber dem Chlorsilber gefunden (s. S. 5 und 6). Dies bemerkt man auch bei dem mit Bromkalium etc. gesalzenem Eiweisspapier. Wird dieses gesilbert und dann (ohne das anhängende Silbernitrat abzuwaschen) nach dem Trocknen mit Ammoniak geräuchert, so ist es ausserordentlich empfindlich. Es färbt sich fast momentan am Tageslichte und unter einem Negativ copirt es 2 bis 3 mal rascher als geräuchertes Chlorsilberpapier. Diese grössere Empfindlichkeit des Bromsilberpapieres tritt besonders bei gedämpftem Licht hervor; ja selbst bei Petroleum- oder Gaslicht zeigt dasselbe noch deutliche Eindrücke, wenn das gewöhnliche Chlorsilberpapier kaum Spuren davon erkennen lässt. Die Ammoniak-Räucherung ist bei Bromsilberpapier sehr nützlich.

---

7) Compt. rendus. Bd. 20, S. 857. Dingler, Polytechn. Journ. 1854. Bd. 96, S. 224.
8) Voigt, Phot. Mitth. 1867. Bd. 4, S. 42.

Das Bromsilber-Papier tont im alkalischen Goldbad gut und nimmt vorzugsweise Purpurtöne an. Indess erlangt es nicht ganz die intensive Färbung wie das Chlorsilber, deshalb empfahl Schultz-Sellack für die Praxis eine Mischung von Chlor- und Bromsalz (2 bis 3 Theile Chlornatrium und 1 Theil Bromnatrium). (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 267.)

Diese Angaben wurden von Schimann, der mit Chlor- und Bromammonium arbeitete und das Albumin mit $2^1/_2$ Proc. Salzen versetzte, bestätigt. (Phot. Mitth. 1875. Bd. 11, S. 291.)

Trotz der grösseren Empfindlichkeit fanden die bromsilberhältigen Albumin-Papiere keinen Eingang in die Praxis, weil die Copien nicht die Brillanz der gewöhnlichen gesalzenen Albuminbilder besitzen.

Ueber die Verwendung von Bromsilber-Emulsion (Gelatine-Emulsion, Collodion-Emulsion) zu verschiedenen photographischen Processen, wurde bereits in den früheren Bänden dieses Werkes berichtet.

IV. Jodsilber im Copirprocess.

Jodsilber findet im directen Copirprocess (ohne Hervorrufung) keine Anwendung, indem es sich nicht genügend intensiv schwärzt, um kräftige Copien zu geben. Es nimmt wohl bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat im Lichte rasch eine Färbung an, welche aber nach dem Fixiren sehr stark zurückgeht.

Ein Jodsilbergehalt des Chlorsilber- oder Albumin-Papieres ist ungünstig, indem solche Copien sich nur sehr schlecht im Goldbade tonen lassen.

Jodsilber im Positiv-Silberbade ist gleichfalls schädlich, indem es das Erzielen guter Töne im Goldbade sehr erschwert. Alte Negativbäder eignen sich daher sehr schlecht zum Silbern von Albumin-Papier, besser sollen sie wirken, wenn man das Jodsilber durch Verdünnen mit viel Wasser ausscheidet und dann nochmals auf die richtige Concentration eindampft[9]).

V. Wirkung organischer Substanzen beim Copirprocess.

Papier, welches zuvor mit einer Lösung von Hausenblase, Gelatine, Gummiarabicum, Eiweiss und dergleichen überzogen und dann mit Silbernitrat getränkt ist, schwärzt sich schneller als reines Silbernitrat-Papier wie schon Halleur (Kunst der Phot. 1853. S. 53) erwähnt, aber langsamer als Chlorsilber-Papier (s. S. 30).

Verschiedene organische Substanzen bringen eine angenehme Verschiedenheit des Tones des reducirten Silbersalzes hervor (s. S. 18) und

9) S. Phot. Mitth. Bd. 5, S. 133 und 237.

besonders Eiweiss gibt im Vereine mit Silbernitrat empfindliche und sich im Lichte kräftig schwärzende Papiere.

Auch Chlorsilber-Papier wird bei gleichzeitiger Gegenwart von Silbernitrat und organischen Substanzen in seinen Eigenschaften geändert.

Ueber die Wirkung von organischen Substanzen bei dem Copirprocess mit Salz-Papier stellten Davanne und Girard[10]) Versuche an. Sie fanden, dass die Leimung (Eiweiss, Gelatine, Stärke) des Papieres für die Färbung der Photographien von der grössten Bedeutung ist, da die leimenden Substanzen eine chemische Verbindung mit dem Silbersalz eingehen und die schöne rothe Färbung des Bildes bedingen, während Papier ohne Leim immer nur eine graue Färbung hervorbringt.

Beim Sensibilisiren solcher Papiere mit Silbernitrat muss man die Bildung von 1. Chlorsilber, 2. einer Verbindung von Leim mit dem Silber salz, 3. eines Ueberschusses von Silbernitrat unterscheiden. Das erstere liefert schnell eine nur matte oberflächliche Zeichnung, der Ueberschuss an Silbersalz gibt dem Bilde die nöthige Tiefe und die organische Silberverbindung die charakteristische rothe Färbung.

Die Ursache dieser Erscheinung besteht also darin, dass nicht allein die Chlorverbindung sich unter dem Einflusse des Lichtes schwärzt, sondern auch das Silbernitrat, verbunden mit der Leimung des Papieres. Bei Gegenwart von Albumin wird die Farbe der Copie mehr röthlich und zugleich Glanz erzeugt. Gelatine macht die Färbung weniger roth, noch weniger bewirkt dies Stärke, welche auch geringeren Glanz gibt. Caseïn, welches in der Milch enthalten ist, gibt gute Schärfe und eine röthliche Farbe der Copien, ähnlich wie Albumin, aber keinen Glanz; wäre es nicht so schwierig, lösliches Caseïn zu bereiten, so würde es wahrscheinlich mehr zur Anwendung kommen (Hardwich[11]).

Mit Chloriden versetzter Molken, welchen zuerst Blanquart-Evrard anwendete (s. S. 8), ertheilt den positiven Chlorsilber-Papier-Copien schöne Purpurtöne, ohne den Bildern Glanz zu ertheilen.

Als gutes Beispiel sei Beckhingham's Vorschrift angegeben:

Man bringt siedende Milch durch etwas Essig zum Gerinnen, filtrirt sie und setzt auf je 100 Theile Molken 2 Theile Salmiak und 10 Theile Alkohol zu. Damit wird Papier getränkt, getrocknet und in einem Silberbade (1 : 8) sensibilisirt (Phot. Notes. 1857. S. 116. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 46).

Das sensibilisirte Molkenpapier färbt sich beim Aufbewahren von selbst blau.

Im Lichte nimmt es ein röthliches Purpur an, während Eiweiss-Papier dunkelbraun-chokoladefarbig wird.

---

10) Compt. rendus. Bd. 58, S. 634. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 127, S. 174 und 306.

11) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1803. S. 194.

Gelatine, mit Chlorsalz versetzt, giebt einen brauchbaren Ueberzug für Positiv-Papier; die Oberfläche ist jedoch in diesem Falle matt, während sie mit Eiweiss glänzend ist. Es eignet sich für die Benutzung einer ammoniakalischen Silberlösung, welches bei Albumin-Papier nicht anwendbar ist, weil die ammoniakalische Flüssigkeit das Eiweiss angreifen und nicht genügend unlöslich machen würde (Hardwich). Gelatine löst sich unter diesen Umständen in der Kälte nicht auf.

(Ueber die Verwendbarkeit verschiedener in Gelatine emulsionirter Silbersalze zum positiven Copirprocess s. den III. Band dieses Werkes.)

Albumin.

Wird ein mit Albumin überzogenes Papier mit einer starken Silbernitratlösung behandelt, so wird die Albuminschicht unter Bildung von Silberalbuminat unlöslich. Dieses Papier, welches anhaftendes Silbernitrat enthält, ist zwar weniger empfindlich als Chlorsilber-Papier mit Silberüberschuss (Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. V, S. 47; Marktanner, s. u.) gibt aber kräftigere Copien.

Man pflegt dem Eiweiss etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorsalz zuzusetzen, wonach in dem Papier ausser dem Silberalbuminat und Silbernitrat noch Chlorsilber vorhanden ist, was auf die Entstehung des positiven Bildes günstig wirkt. (Ueber die Quantität des zugesetzten Chlorides etc. s. Capitel: Albumin-Papier.)

Jedoch ist dieser Zusatz eines Chlorides zum Eiweiss nicht unerlässlich nothwendig, sondern man erhält auch mittels blossem Eiweiss (ohne Salzung) und einem gewöhnlichen Silberbade gute Copien, wie zuerst Schultner[12]) im Jahre 1865 und dann Schnauss[13]) (1866) zeigten. Dies findet seine Erklärung darin, dass einerseits im Eieralbumin stets ein gewisser Gehalt an Chlorsalzen vorhanden ist und andererseits, dass das Silberalbuminat an und für sich lichtempfindlich ist.

Wird gesilbertes Albumin-Papier gewaschen, so wird es unempfindlicher und erlangt im Lichte keine so intensive Schwärzung; deshalb gibt solches Papier keine guten Copien. Räuchert man es jedoch mit Ammoniak, so steigt die Empfindlichkeit wieder und die Copien werden sehr kräftig. Auch Behandeln dieser Papiere mit salpetrigsaurem Kali wirkt förderlich (s. u.), indem es als Sensibilisator wirkt (s. Bd. I, S. 27). Darauf beruht die Herstellung haltbarer empfindlicher Papiere. (Vergl. „photometrische Versuche" weiter unten.)

12) Phot. Corresp. 1865. S. 109.
13) Phot. Archiv. 1866. S. 45.

Wird gesilbertes Albumin-Papier dem Lichte ausgesetzt, so färbt es sich im Lichte röthlichbraun und geht durch verschiedene Schattirungen in Braun und Schwarzviolett über und nimmt schliesslich ein goldbroncenes Aussehen an (vorausgesetzt, dass genug überschüssiges Silbernitrat zugegen war). Nach dem Waschen mit Wasser wird die Färbung mehr röthlich und die Kraft des Bildes geht zurück.

Nach dem Fixiren mit Fixirnatron wird die Farbe aber bedeutend röther und geht in eine Art Fuchs-Roth oder Ziegelroth über. Trocknet man diese Bilder an der Luft, so wird die Farbennuance etwas dunkler. Viel auffallender ist die Veränderung, wenn man das Papier schnell an starkem Feuer trocknet: die rothe Farbe ändert sich dann bemerklich und geht in ein dämmeriges Braun über.

Die Copien auf gesilberten Albumin-Papier werden durch Goldbäder geschönt, d. h. ihre Färbung verbessert und haltbarer gemacht. Das Vergolden geschieht vor dem Fixiren, weil die Goldlösungen auf das fixirte Bild nicht mehr so günstig einwirken, wie auf das nicht fixirte Bild (s. u.).

Ueber andere Einzelheiten des Copirprocesses mit Albumin-Papier etc. s. das betreffende Capitel weiter unten.

VI. Verwendung verschiedener anderer Silbersalze zum Copirprocess.

Obschon über das Verhalten vieler anderer als der bereits erwähnten Silbersalze im Lichte und über ihre Eigenschaften beim positiven Copirprocess eine umfangreiche Literatur vorhanden ist, so sind doch die Angaben der einzelnen Autoren sehr abweichend und die Kenntniss sogar über fundamentale photochemische Eigenschaften nicht immer sichergestellt.

Genaue photometrische Versuche über das Verhalten der Silbersalze im Lichte beim Copirprocess liegen nur über eine beschränkte Anzahl von Körpern vor und werden weiter unten in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

Zum Silbercopirprocess auf Papier wurden hauptsächlich Chlorsalze und das Silbernitrat benutzt; andere Silbersalze werden selten verwendet.

1. Das Silbernitrat ($AgNO_3$) zu den verschiedenen Silberbädern für Salz-, Albumin-Papier oder anderen Silberpräparate beim positiven Silberdruck wird am besten in reinem krystallisirten Zustande oder auch in Stangen gegossen benutzt. Das Salz soll rein sein und keine anhaftende Salpetersäure enthalten; ein stärkerer

Gehalt an Salpetersäure bewirkt, dass der Farbenton der Bilder (besonders Albumin-Papierbilder) unangenehm roth und das Vergolden erschwert wird. Jedoch bewirkt das Ansäuren des Silberbades mit Salpetersäure. Essigsäure oder Citronensäure eine grössere Haltbarkeit des gesilberten Papieres, so dass es nicht so leicht freiwillig im Dunkeln sich bräunt. Für gewöhnlich werden zum Albumin-Papierprocess neutrale Silberbäder den saueren vorgezogen, weil sich die Copien leichter vergolden lassen; man fügt sogar häufig etwas kohlensaueres Silber (oder einige Tropfen kohlensaueres Natron) zu, um die sauere Reaction abzustumpfen; nur zur Herstellung von „Dauerpapier" werden sauere Bäder verwendet.

Man hat auch dem Silberbade verschiedene Salze, besonders salpetersaures Ammoniak, Natron, Magnesia etc. beigemischt, um „sparsame" Silberbäder zu erhalten, welche das Eiweiss coaguliren, selbst wenn nur schwache Silberlösungen angewendet werden (s. Capitel: Albumin-Papier.)

2. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak wird erhalten, wenn man zu einer Silbernitratlösung so lange Ammoniak hinzufügt, bis der anfangs entstehende braune Niederschlag sich wieder auflöst.

Reine ammoniakalische Silbernitratlösung macht das Papier empfindlicher, als reines Silbernitrat und gibt intensivere Copien; das erstere färbt sich bald am Lichte schiefergrau. Diese Eigenschaft wurde bereits oben (S. 7, 18 u. 25) erwähnt. Das ammoniakalische Silber-Papier hält sich nicht lange, sondern färbt sich bald auch im Dunklen. Auch Salzpapier, welches auf einem ammoniakalischen Silberbade sensibilisirt ist, besitzt erhöhte Empfindlichkeit und gibt Copien von hübscher Färbung (nämlich sammtartig und weniger röthlich, wie man es auf nicht albuminirtem Papier schwer erreichen kann; Hardwich).

Einige Mängel verhindern aber die Einführung dieses Salzes. Das in der Lösung enthaltene Ammoniak löst Chlorsilber mehr oder weniger auf und greift die empfindliche Schichte an, indem sie weisse und durchsichtige Flecken darin erzeugt. Ferner macht ein ammoniakalisches Silberbad das Albumin nicht unlöslich (Hardwich); deshalb verliert Albuminpapier, wenn man es darauf schwimmen lässt, seine glänzende Oberfläche und wird matt. Die ins Silberbad übergehenden organischen Substanzen färben es deshalb bald dunkel.

Gesalzenes und mit Gelatine überzogenes Papier ist noch am meisten geeignet zur Benutzung mit einem ammoniakalischen Silberbade. Hardwich löst zu diesem Zwecke 4 Theile Chlorammonium, 2 Theile Gelatine in 960 Theilen Wasser, taucht darin Papier unter, trocknet und bestreicht dieses Papier mit einer Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 8 Theilen Wasser, welche mit Ammoniak bis zur Auf-

lösung des Niederschlages versetzt wurde. Hardwich gibt noch eine andere Methode an, um eine Silberlösung mit wenig überschüssigem Ammoniak herzustellen. Er vermischt die Silberlösung in der angegebenen Weise mit Ammoniak bis der anfängliche Niederschlag sich klar löst, theilt sie dann in zwei Hälften, versetzt die eine Hälfte so lange tropfenweise mit Salpetersäure bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt und mischt dann die andere Hälfte hinzu. Die Mischung bleibt ganz klar und enthält nur die Hälfte des ursprünglichen freien Ammoniaks und greift deshalb die Chlorsilberschicht weniger an (Hardwich[14]). Die mit ammoniakalischen Silberlösungen präparirten Papiere zersetzen sich im Finstern rasch. Gegenwärtig stehen dieselben nicht im Gebrauche, sondern man zieht das Räuchern der auf neutralen oder sauren Bädern sensibilisirten Papiere mit Ammoniak unmittelbar vor dem Copiren oder während dem Copiren vor.

3. Schwefelsaures Silber ist in Wasser zu wenig löslich, um als Silberbad verwendet zu werden; deshalb ist auch der Zusatz von schwefelsauren Salzen (Alaun etc.) zum Silberbade nur in kleiner Menge möglich, da sich sonst ein Niederschlag ausscheidet.

4. Das schwefelsaure Silberammoniak in festem Zustande färbt sich nur wenig am Licht. Tränkt man Papier mit einer Lösung von Silbersulfat in Ammoniak, so gibt dasselbe bei kurzer Belichtung recht schöne zarte Copien von eigenthümlichem Ton. Aus Albuminpapier wird von dieser Lösung das Albumin gelöst (Schnauss[15]).

5. Chlorsaures Silberoxyd (Silberchlorat, $AgClO_3$) in wässeriger Lösung auf Papier aufgetragen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ungefähr so rasch wie Silbernitrat-Papier. Beim Vermischen von chlorsaurem Kali mit Silbernitrat entsteht kein Silberchlorat, sondern beide Salze bleiben unverändert neben einander bestehen (Wolfram[16]).

(Ueber Silberchlorat vergl. auch Bd. II, S. 148.)

Papier mit chlorsaurem Kali und Silbernitrat[17]) getränkt, gibt ein zum Copiren taugliches Papier; das Bild ist blau bis violett, mitunter auch bräunlich. (Cooper, Snelling's Dictionary, 1854. S. 40.)

6. Ueberchlorsaures Silberoxyd (Silberperchlorat). Wird Papier mit einer wässerigen Lösung dieses Salzes imprägnirt, so

14) Hardwich, Manuel d. phot. Chemie. 1863. S. 386.

15) Phot. Archiv. 1865. S. 157.

16) Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 33. Aeltere Angabe Spiller's s. Yearbook of Phot. 1874. S. 45.

17) Diese Mischung enthält beide Salze nebeneinander und nicht vielleicht chlorsaures Silber.

färbt es sich am Lichte dunkel; ungefähr ebenso rasch wie Silbernitrat-Papier. (Wolfram, Phot. Mitth. 1879. Bd. XVI, S. 34.)

(Ueber Silberperchlorat vergl. auch Bd. II, S. 148.)

7. Phosphorsaures Silberoxyd (Silberphosphat) schwärzt sich im Lichte in solchem Grade, dass man damit Papierphotographien erzeugen kann (s. S. 6).

Fyfe benutzte es 1839 zu diesem Zwecke. Er tränkte Papier mit phosphorsaurem Natron, Silbernitrat und schliesslich nochmals im phosphorsaurem Natron. Auch trug er auf Malerleinwand einen Brei von im Finstern getrocknetem Silberphosphat mit Terpentinöl und Canadabalsam auf, um Oelgemälden ähnliche Bilder zu erhalten. Er fixirte mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak (1 : 6). Diese so fixirten Bilder dunkeln zwar etwas wenig, was übrigens nach Fyfe ihre Schönheit nicht beeinträchtigen soll.

Eine Lösung von Silberphosphat in Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf Papier aufgestrichen, bräunt sich am Lichte nach Fyfe rasch. Um die Zeichnung zu fixiren, soll blosses Auswaschen mit Wasser genügen (Dingler, Polytechn. Journ. 1874. S. 55. Edinb. new. philos. Journ. 1839. S. 199).

M. Lyte tauchte Papier in phosphorsaure Natronlösung (1 : 25), sensibilisirte in Silbernitrat (1 : 5) und belichtete unter einem Negativ. Das Bild lässt sich in verdünnter Salpetersäure (1 : 30) fixiren.

Er wendete dieses Copirverfahren auch auf Eiweisspapier an. (Journ. phot. Soc. Bd. 3, S. 50. Lumière. 1856. S. 76. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 27).

Nach Conduchée sollen derartige Bilder immer einen Schleier oder ein Grau in den Schatten bekommen. (Lumière. 1856. S. 141. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 28.)

Später salzte M. Lyte das Papier mit einem Gemenge von phosphorsaurem Natron, weinsaurem Natron, Seignettesalz, Milchzucker und Leim. Bei diesem Verfahren wurden keine unlöslichen Silberniederschläge (wie Chlor-, Jod-, Bromsilber) im Papiere erzeugt. (London. Soc. Bd. 3, S. 253. Bull. franç. 1857. S. 195. Kreutzer. Jahresber. 1857. S. 58.)

Setzt man phosphorsaures Natron dem Silberbade zu, so soll das Papier bedeutend empfindlicher werden; die Copien werden zugleich weicher und zarter in den Mitteltönen (Wilde[18]).

(Ueber Silberphosphat vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. 76.

18) Wilde nahm 5 Theile Silbernitrat, 5 Theile Natronsalpeter, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Theile phosphorsaures Natron und 100 Theile Wasser (Phot. Mitth. Bd. 4, S. 113). — Ein etwaiger Niederschlag kann durch Zusatz von Salpetersäure gelöst werden.

8. Kohlensaures Silber auf Papier mit überschüssigem Natriumcarbonat präparirt, färbt sich am Lichte grau. (Martin, Handb. d. Photogr. 1851. S. 174.)

(Ueber kohlensaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32.)

Sogenanntes „Kohlensaures Silber-Papier" (Papier au carbonate d'argent) wurde in Frankreich 1869 von Schaeffner und Mohr in den Handel gebracht. Es liefert jedoch nur bei Gegenwart von Ammoniak gute Drucke und muss daher mit Ammoniakdämpfen geräuchert werden[19]). Nach den Analysen von Schnauss[20]) enthielt jedoch dieses Papier kein kohlensaures Silber, sondern war gesilbertes und gewaschenes Albumin-Papier.

9. Chromsaures, molybdänsaures und arsenigsaures Silber. Chromsaures Silber sowie molybdänsaures Silber verändern am Lichte die Farbe. Ersteres wird braun, später bronzig und irisirend, wie ein lange dem Lichte ausgesetzt gewesenes Silber-Papier (Blow, Mitth. 1874. Bd. 2, S. 106 aus News). Arsenigsaures Silber verändert im Lichte die gelbe Farbe in eine grünliche oder braune (Filhol). Wird Papier mit „liquor arsenicalis" (d. i. einer Lösung von arseniger Säure in Pottasche) und dann mit Silbernitrat getränkt, so wird es im Licht ziemlich rasch schwarz (Hunt).

10. Ferridcyansilber auf Papier, durch aufeinander folgendes Behandeln des Papieres mit rothem Blutlaugensalz und Silbernitrat, gibt nach Hunt im Lichte Copien mit grünen Schatten und gelben Lichtern. Wäscht man es mit etwas Eisenvitriol, so werden die Schatten blau. (Martin, Handb. d. Phot. 1852. 122.)

11. Citronensaures Silberoxyd, durch Fällung eines citronensauren Salzes mit Silbernitrat.

Damit zubereitetes Papier wird am Lichte ziegelroth, durch Beimengung von Chlorid geht die Farbe in Purpur über (s. S. 7).

Durch Anwendung eines mit citronensaurem Silber imprägnirten Gelatine-Papiers (Baden von Gelatine-Papier mit ungefähr gleichem Gehalt an Natriumcitrat und Chlorammonium in Silbernitratlösung) erhielt Hardwich hübsche braune bis purpurfarbige Copien, welche beim Fixiren ziegelroth werden. Das Papier ist etwas weniger empfindlich als Eiweisspapier. Im Goldbade tonen die Bilder schön. Wird das Citrat-Papier mit Silbernitrat-Ammoniak statt mit Silbernitrat sensibilisirt, so wird die Empfindlichkeit weit grösser und die Bilder kräftiger.

19) Phot. Mitth. Bd. 5, S. 320.
20) Phot. Archiv. 1870. S. 17.

Das mit Silbercitrat und Chlorid präparirte Papier gibt nach dem Tonen einen Purpurton, angenehmer als das kalte Blau des reinen Chlorides[21]). (Hardwich, Journ. phot. Soc. Bd. 3, S. 6. Bull. Soc. franç. 1856. S. 179. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 25.)

Abney gab 1882 einen neuen Copirprocess mit Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd und Gelatine an. Er mischt 40 g Chlornatrium, 40 g (neutrales) citronensaures Kali, 480 ccm Wasser; 160 g Gelatine, 1680 ccm Wasser; 150 g Silbernitrat und 480 ccm Wasser. Dies wird emulsionirt, nach dem Erstarren gewaschen, dann unter Zusatz von 180 ccm Alkohol, 2 g Chromalaun und 120 ccm Wasser aufgelöst und Platten resp. Papier damit überzogen.

Dieses druckt doppelt so schnell als Albumin-Papier. Das brillante Bild sieht bei reflectirtem Licht violett, bei durchscheinendem reich chocoladenbraun aus; fixirt hat es einen sehr schönen Ton von gebrannter Terra Siena. Alle Goldbäder sind brauchbar; Borax gibt Purpur-, das Rhodanbad mehr schwarze Töne. Da bei diesem Process kein freies Silbernitrat vorhanden ist, so sollen sich die Papiere lange halten. Sollte bei der Bereitung die Emulsion körnig werden, so hilft ein 10 Min. langes Kochen, welches auch die Empfindlichkeit steigert[22]).

(Ueber die Wirkung des Sonnenspectrums auf solches Papier s. S. 53.)

Angeregt durch Abney's Versuche schlug Cotesworth vor, das Albumin-Papier nicht nur mit einem Alkalichlorid, sondern auch mit einem citronensauren Salz zu salzen; so dass sich beim Silbern Chlorsilber neben citronensaurem Silberoxyd bildet, dann zu waschen[23]). Dagegen wurde der Einwand gemacht[24]), dass das citronensaure Silberoxyd in Wasser löslich sei und dass die Copien dann kraftlos werden, wie bei einfach gewaschenem Papier.

(Ueber citronensaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 40 u. Bd. IV, S. 42.)

12. Weinsaures Silber. Tränkt man Papier zuerst in Weinsteinsäure oder besser mit einer Lösung eines weinsteinsauren Salzes und nachher mit Silbernitrat, so verändert sich derartiges Papier am Lichte anfangs nur schwach rothbraun (s. S. 47), später aber sehr stark und nimmt eine viel schwärzere Farbe an als irgend ein anderes Silbersalz, weshalb es sich sehr gut zu positiven Bildern eignet; für negative in

21) Auf solchem Papier kann man auch das Bild mit Gallussäure entwickeln.
22) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 305. Phot. Wochenbl. 1882. S. 205.
23) Brit. Journ. of Phot. 1882. S. 300. Phot. Wochenbl. 1882. S. 200.
24) Ebendaselbst.

der Camera zu erzeugende Bilder eignet es sich aber wegen der grossen Unempfindlichkeit nicht (Hunt).

Die Empfindlichkeit wird durch einen Zusatz von Jodkalium oder Ferrocyankalium erhöht (Hunt[25]), Halleur[26]).

Auf Papier, welches mit weinsaurem Ammon und Chlor- und Bromsalzen präparirt und dann gesilbert ist, entstehen dunkelpurpurbraune bis purpurschwarze Copien, die kein Goldtonbad brauchen. (Burnett, Phot. Not. 1857. S. 160. Kreutzer, Jahresber. 1857. S. 68.)

(Ueber weinsaures Silber vergl. auch Bd. I. S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 40.)

13. Oxalsaures Silber hat bei Gegenwart von Chlorsilber im positiven Copirprocess eine ähnliche Wirkung wie citronensaures Silber. Das mit oxalsaurem und Chlorsilber bereitete Papier zeigt eine blauviolette Farbe, welche der des gewöhnlichen Silbersubchlorides gleicht (Hardwich[27]).

(Ueber oxalsaures Silber vergl. auch Bd. I. S. 27 u. Bd. II, S. 32 u. S. 33 u. Bd. IV, S. 42.)

Tränkt man Papier mit oxalsaurem Silber (nämlich mit Oxalaten, dann mit Silbernitrat) oder mit

14. Oxalsaurem Silberammonium, so erhält man weiche Bilder von hinreichender Kraft mit unversehrter Weisse (Schultner[28]).

15. Essigsaures Silber als Silberbad verhält sich nicht wesentlich anders im positiven Copirprocess als salpetersaures Silber. Nach Hardwich sollen die Schatten sich etwas stärker bronziren.

Man hat auch versucht essigsaures Silber in gelatinirtem Papier zum Copiren zu verwenden, indem man das Papier mit einer Auflösung von Gelatine und essigsaurem Natron in Wasser präparirt. Das Sensibilisiren geschieht in einem Bade von Silbernitrat, welches mit essigsaurem Silber gesättigt ist. Zum Fixiren wird das Bild nur in warmes Wasser getaucht. (Phot. Monatsbl. 1862. Bd. I. S. 25 aus Phot. News.)

(Ueber essigsaures Silber vergl. auch Bd. II, S. 32 u. Bd. III. S. 8 u. Bd. 4, S. 44.)

16. Benzoësaures Silber frisch gefällt, in heissem Wasser gelöst und auf Papier gebracht, macht es mässig empfindlich: es wird anfangs grau, dann hübsch braun (Hunt).

(Ueber benzoësaures Silber vergl. auch Bd. I, S. 27 u. Bd. II, S. 32.)

25) Hunt, Researches on light. 1844. S. 109.
26) Halleur, Kunst der Phot. 1853. S. 75.
27) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.
28) Phot. Corresp. 1865. S. 110.

17. Korksaures Silber. Kochsalz-Papier, welches mit einer ammoniakalischen korksäurehaltigen Silbernitratlösung sensibilisirt war, wurde von Horsley als Copir-Papier benutzt. (Chemical Gazette. 1845. No. 62. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. XCVII, S. 313.)

18. Verschiedene organische Säuren. Versetzt man die Salzung für Arrow-root-Papier mit Citronensäure, so wird der Ton der Mitteltinten rosig und die Weissen bleiben klar. Bernstein- und Weinsäure ist nicht zu empfehlen, weil es das Papier im Goldbade leicht gelb färbt (Liesegang[29]).

Bernsteinsäure fügte jedoch Weingartshofer nebst Milchzucker und Kochsalz zu der Flüssigkeit, welche zum Salzen des Positiv-Papieres diente[30]).

(Ueber organische Säuren im Negativprocess etc. vergl. auch Bd. II, S. 153 und Bd. III, S. 53 ferner beim Capitel über haltbares gesilbertes Papier.)

29) Phot. Archiv. 1860. S. 84.

30) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1886. S. 42.

FÜNFTES CAPITEL.

PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNGEN DER LICHTEMPFINDLICHKEIT VERSCHIEDENER SILBERVERBINDUNGEN.

Die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Silberverbindungen war bis vor kurzem nicht quantitativ bestimmt, sondern nur annähernd abgeschätzt worden. Gottlieb Marktanner-Turneretscher untersuchte auf Veranlassung des Verfassers eine Reihe von unorganischen und organischen Silbersalzen photometrisch auf die Schnelligkeit, womit sie sich im Lichte färben und nahm auf die Intensität der Färbung, die sie im Lichte annehmen, Rücksicht, weil dieselbe von Wichtigkeit für die photographische Verwendbarkeit ist.

Im Nachfolgenden theilen wir das Wichtigste der Untersuchungen des Herrn Marktanner-Turneretscher[1]) mit:

„Es wurde zunächst die Fettsäurereihe ($C_n H_{2n} O_2$) und dann die wichtigeren Glieder der Oxalsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_4$) und Milchsäurereihe ($C_n H_{2n} O_3$), sowie schliesslich, wie schon erwähnt, einige andere lichtempfindliche Substanzen, besonders solche, welche in der practischen Photographie verwerthet werden, der diesbezüglichen Untersuchung unterzogen. Bei diesen photometrischen Bestimmungen wurde die Lichtempfindlichkeit aller untersuchten Verbindungen auf Chlorsilber bezogen, da dieses, in der Form von Normal-Chlorsilber-Papier angewandt, bedeutende Lichtempfindlichkeit mit grosser Intensität der Färbung verbindet und deshalb eine genauere Ablesung im Photometer gestattet, als sie bei allen übrigen lichtempfindlichen Substanzen möglich ist.

1) Sitzungsbericht der Kaiserl. Akademie der Wissenschaft. Wien. II. Abtheilung. Märzheft 1887.

Es wurde ein Chlorsilber-Normal-Papier in ähnlicher Weise, wie dies schon Bunsen that[2]), hergestellt, indem photographisches Rohpapier durch fünf Minuten langes Baden in einer Normal-Kochsalzlösung, das heisst in einer Lösung von 58,5 g Chlornatrium pro 1000 ccm Wasser chlorirt wurde; dieses so erhaltene Papier wurde an einer Ecke zum Trocknen aufgehangen und der Ueberschuss von Kochsalzlösung durch an der gegenüberstehenden Ecke des Papieres angehängte Filtrirpapierschnitzel aufsaugen gelassen. Diese im Vorrath hergestellten Salzpapiere wurden in circa 15 cm lange und $1^1/_2$ cm breite Streifen geschnitten, welch letztere dann im Bedarfsfalle durch circa fünf Minuten langes Schwimmenlassen auf einer Normal-Silberlösung, das heisst einer Lösung von 17 g salpetersauerem Silber in 100 ccm destillirtem Wasser sensibilisirt und dann in gleicher Weise wie oben geschildert zum Trocknen aufgehängt wurden. Die auf die angegebene Weise hergestellten Papiere waren, wie mehrfache Versuche zeigten und wie dies auch schon Bunsen und Roscoë fanden, untereinander vollkommen gleich lichtempfindlich. Ganz analog der soeben geschilderten Methode der Normal-Papier-Bereitung geschah die Herstellung aller übrigen zur Untersuchung nöthigen Salzpapiere, nur mit dem Unterschiede, dass zum Baden der Papierstreifen nicht wie oben Normal-Chlornatriumlösung, sondern die betreffende Normal-Salzlösung (das heisst das Molekül des Salzes, ausgedrückt in Grammen, gelöst in 1000 g Wasser) angewandt wurde. Nachdem wegen der oft nicht unbedeutenden Löslichkeit der Silbersalze zum Behufe der Sensibilisirung für jedes verschiedene Salzpapier immer frische Silberbäder genommen werden mussten, um einer etwaigen Mischung zweier Salze vorzubeugen, so hoffte ich, diese etwas kostspielige Manipulation dadurch zu umgehen, dass ich mich der in Eder's Handbuch der Photographie mehrfach abgebildeten[3]) und in der Papierphotographie häufig verwendeten Baumwollpinsel zum Auftragen der Silberlösung auf die Salz-Papierstreifen bediente. Leider waren die nach dieser Methode, nämlich durch Aufstreichen der Bäder mit Hilfe eines Pinsels hergestellten Versuchspapiere untereinander viel ungleicher lichtempfindlich, als die durch Schwimmenlassen auf dem Silberbade sensibilisirten, so dass ich wieder zu dieser Methode zurückgreifen musste.

Bunsen und Roscoë[4]) hatten gefunden, dass bei Herstellung von Normal-Chlorsilber-Papier die Lichtempfindlichkeit des resultirenden Papieres dieselbe bleibt, mag die Silberlösung zum Behufe der Sensibilisirung 15 Secunden oder 8 Minuten mit dem chlorirten Papiere in Contact sein: Aehnliches scheint auch für alle anderen unlöslichen Silberverbindungen zu gelten, hingegen musste bei allen mehr minder löslichen Silberverbindungen genau auf die Zeit der Einwirkung der Sensibilisirungsflüssigkeit geachtet werden, um gleichmässige Resultate zu erzielen, da begreiflicherweise bei längerem Verweilen des Salz-Papierstreifens auf der Silberlösung eine ansehnliche Menge der gebildeten Silberverbindung in Lösung ginge. In solchen Fällen wurden die besten Resultate bei einer Sensibilisirungszeit von zwei Minuten erreicht; aber auch bedeutend längere Zeit, bis zu 15 Minuten und darüber, war bei einzelnen Präparaten, speciell den hohen Gliedern der Fettsäure-Reihe, zur Sensibilisirung nöthig, da dieselben anfangs das Silberbad, selbst wenn es mit etwas Alkohol versetzt wurde, hartnäckig abstiessen.

Auf einige kleine practische Erfahrungen, welche sich bei der Herstellung der Kalisalze einiger Säuren, respective der betreffenden Normallösungen, ergaben, möchte ich an dieser Stelle in einigen Worten hinweisen. Im Allgemeinen wurde zur Her-

2) Siehe darüber Eder, Ausführl. Handb. d. Phot. Bd. 1. S. 176.

3) Eder, Handb. d. Phot. Bd. 2, S. 81 u. 279.

4) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 177.

stellung der genannten Lösungen die entsprechende Gewichtsmenge Säure mit der äquivalenten Quantität Normal-Kalilauge vermischt, dann das Ganze etwas erwärmt und schliesslich, nachdem mittels Lackmus-Papier die vollständige Neutralität constatirt war, wurde noch ein Minimum der betreffenden Säure zur Erzielung einer schwach sauren Reaction (siehe unten) hinzugefügt. Diese einfache Methode musste für die höheren Glieder der Fettsäure-Reihe etwas modificirt werden, da sich dort die Säure mit der Lauge nicht mehr mischt, indem die fette Säure die wässerige Lauge abstösst. Auf Zusatz von Alkohol findet wohl eine Mischung, aber noch keine chemische Wechselwirkung statt, was man bei Zusatz von Wasser deutlich sieht, da sich die Säure dann wieder ausscheidet. Um die chemische Bindung, das heisst die Verseifung der fetten Säure, herbeizuführen, genügt es, obige alkoholische Lösung durch einige Minuten zu kochen. Zum Schlusse muss natürlich die Flüssigkeit auf das entsprechende Quantum gebracht werden, sei es durch Zusatz von Wasser oder Alkohol, falls durch ersteres allein eine weisse Trübung entsteht, oder durch weiteres Eindampfen, falls im Anfange eine grössere Menge Alkohol zugesetzt worden war. Vorsichtshalber ist es zweckmässig, sich mit einem Tropfen der resultirenden Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Silbernitratlösung zu überzeugen, ob wirklich kein freies Alkali mehr in der Flüssigkeit ist: es muss nämlich der so entstehende Niederschlag weiss, nicht durch gleichzeitig gefälltes Silberoxyd braun gefärbt sein. Um bei der practischen Durchführung sicher keinen Ueberschuss von Alkali zu erhalten, wurde, nachdem sich ohnehin eine schwach saure Reaction für die Gleichmässigkeit der Resultate als sehr vortheilhaft gegenüber einer vollständig neutralen erwiesen hatte immer um circa einen Kubikcentimeter Normal-Kalilösung weniger angewandt, als zur vollständigen Neutralisation des entsprechenden Säurequantums nothwendig gewesen wäre.

Neben den mit Silberüberschuss präparirten Papieren wurden noch solche angefertigt, wo das Papier zuerst durch Baden in Normal-Silberlösung mit salpetersaurem Silber getränkt und nach dem Trocknen auf der betreffenden Salzlösung schwimmen gelassen wurde, eine Manipulation, bei welcher ein Ueberschuss des Alkalisalzes resultirt, somit die secundäre Wirkung des Silbernitrates[5]), welches für sich allein mit Papier lichtempfindlich ist, hinwegfällt.

Nachdem für Chlorsilber schon lange bekannt ist, dass durch kurzes Verweilen der sensibilisirten Papiere in einem mit Ammoniakdämpfen geschwängerten Raume die Lichtempfindlichkeit bedeutend steigt, da durch das Ammoniak das bei der Belichtung frei werdende Chlor gebunden wird[6]), so wurden auch in dieser Hinsicht Versuche angestellt, nachdem zu vermuthen war, dass die Neutralisation der durch die Belichtung eines Silbersalzes frei werdenden Säure fördernd auf die Empfindlichkeit wirke. Die zu diesen Versuchen bestimmten Papiere wurden unmittelbar vor der Exposition durch zehn Minuten in einer grossen Pulverflasche aufgehängt, auf deren Boden sich eine Schichte concentrirter Ammoniakflüssigkeit befand. Bei dieser „Ammoniak-Räucherung" wurde die Vorsicht gebraucht, sie stets in einem anderen dunklen Zimmer vorzunehmen als in dem, in welchem andere Papiere zum Trocknen aufgehängt waren, da es eine bekannte Thatsache ist, dass schon sehr geringe Quantitäten von Ammoniak auf Chlorsilber-Papier sensibilisirend wirken; auch wurde ein eigener Copirrahmen nur zur Exposition dieser Papiere verwendet.

5) Talbot, Pogg. Ann. 48. S. 220. Hunt. Researches on light. 1854. H. W. Vogel. Pogg. Ann. 119, S. 497. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 25 u. Bd. 2. S. 12.

6) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1, S. 25.

Was nun die Art der Messung der Lichtempfindlichkeit betrifft, so sei erwähnt, dass sie mittelst Vogel'scher Photometerscalen[7]) vorgenommen wurde. Diese Photometer wurden in mehrere photographische Copirrahmen gelegt, welche Spiegeltafeln enthielten, die aus ein und derselben Tafel geschnitten waren, um sicher zu sein, dass in den einzelnen Rahmen keine verschiedene Lichtabsorption stattfinde.

Um eine möglichst genaue Ablesung zu ermöglichen, wurde das Normal-Chlorsilber-Papier nie höher als 18 bis 19 Photometergrade copirt, dann wurden die eben noch sichtbar copirten Photometergrade auf den Versuchspapieren abgelesen, die für diese Zahlen entsprechenden „Lichtmengen" auf der von Vogel seinen Photometern[8]) beigegebenen Tabelle aufgesucht und schliesslich die dort gefundenen Werthe, des leichteren Vergleiches untereinander halber, auf Chlorsilber = 100 umgerechnet. Zur leichteren Orientirung sei hier noch ein Beispiel angeführt:

Im Photometer wurde abgelesen: Chlorsilber-Papier 18 Grad, capronsaures Silber 8 Grad; die hierfür entsprechenden Lichtmengen ergeben sich auf der Tabelle 72,51 und 6,7. Auf Chlorsilber = 100 umgerechnet ist $100 : 72{,}51 = x : 6{,}7$. $x = 670 : 72{,}51 = 9$ als Verhältnisszahl der Lichtempfindlichkeit von capronsaurem Silber gegenüber Chlorsilber = 100.

Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerthe aus ungefähr drei bis sechs Versuchen, da einzelne photometrische Versuchsresultate nicht selten durch zufällige Nebeneinflüsse nicht unbeträchtlich abweichen. Auch die verhältnissmässige Intensität der Färbung am Lichte, sowie die Art derselben wurden in die Tabelle aufgenommen.

Hinsichtlich der chemischen Stellung der einzelnen in der Tabelle angeführten Silberverbindungen gilt Folgendes:

1. bis 6. Halogenverbindungen des Silbers.
7. Silbernitrat auf Papier.
8. Silberalbuminat.
9. bis 10. Chlorsilberalbumin-Papier.
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte.
12. bis 25. Glieder der Fettsäure-Reihe.
26. Oelsäure (Glied der Oelsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$).
27. bis 29. Glieder der Milchsäure-Reihe $C_nH_{2n}O_3$.
30. bis 31. Glieder der Oxalsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$.
32. Aepfelsäure (Oxysäure der Oxalsäure-Reihe $C_nH_{2n-2}O_5$).
33. Weinsäure ($C_nH_{2n-2}O_6$).
34. Citronensäure $C_6H_8O_7$.
35. Hippursäure (aromatische Säure) $C_9H_9NO_3$.

Stufenleiter der Intensität:

1. sehr intensiv, 2. intensiv, 3. ziemlich intensiv, 4. mässig intensiv, 5. wenig intensiv, 6. nicht intensiv.

i = intensiv.

7) Siehe Vogel, Lehrb. d. Phot. und Eder, Handb. d. Phot. Bd. 1. S. 284.

8) Es wurden Vogel's Photometer verwendet, weil für das von ihm dazu verwendete Seidenpapier schon das Verhältniss der Absorption zum auffallenden Lichte festgestellt war.

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	
1. Chlorsilber AgCl (unlöslich)	100	blauschwarz sehr i.	100	blauschwarz (intensiver als ohne NH_3-Räucherung)	80	violett sehr i.	100	violett sehr i.	Mit Salzüberschuss, obwohl sehr intensiv, doch weniger als mit Silberüberschuss
2. Bromsilber AgBr (unlöslich)	700	bläulichgrau nicht i.	900	bläulichgrau nicht i.	250	bläulichgrau nicht i.	300	bläulichgrau nicht i.	Mit Ammoniak geräuchert kaum intensiver als ohne Räucherung
3. Jodsilber AgJ (unlöslich)	300	grünlichgrau nicht i.	450	röthlichgrau nicht i.	40	gelblichgrau nicht i.	75	gelblichgrau nicht i.	Räucherung mit Ammoniak erhöht die Intensität kaum
4. Chlorsilber (AgCl) vor d. Exposition der Silbernitrat-Ueberschuss durch Waschen entfernt	95	violett, etwas ins röthliche sehr i.	100	violett, etwas ins röthliche sehr i.					Weniger intensiv als Normal-Papier; mit Ammoniakräucherung kaum intensiver als ohne dieselbe
5. Chlorsilber (AgCl) wie in No. 4 gewaschen, dann aber noch auf einer Lösung von KNO_2 schwimmen gelassen	80	An Intens. dem Normalpapier etwas nachstehend	130	An Intens. dem Normalpapier gleich kommend					Nach Abney's Verfahren (s. Phot. Jahrb. pr. 1887, p. 198) präparirt
6. Chlorsilber (AgCl) wie in No. 5 präparirt, aber statt KNO_2 schwefligsaures Natron verwendet	100	violett sehr i.	100	violett sehr i.					Die Papiere erreichen die Intensität der Normalpapiere nicht ganz, sind aber bedeutend intensiver als bloss gewasch. Papiere

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		
	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für Cl Ag = 100	Färbung und Intensität derselben	
7. Silbernitrat. ($AgNO_3$) auf Papier	6	röthlich nicht i.	8	röthlich nicht i.					Silbernitrat färbt sich nicht allein, sondern nur bei Gegenwart organischer Substanzen (Vergl. Eder's Handbuch d. Photogr. Bd. I, S. 24.)
8. Silberalbuminat (ohne Chlorsilber)	13	roth wenig i.	30	bläulich wenig i.					Das Papier wurde durch Schwimmenlassen auf geschlagenem Eiweiss und darauffolgendem Silbern hergestellt
9. Chlorsilberalbumin-Papier, frisch sensibilisirt	50	purpurbraun sehr i.	60	purpurbraun ungemein i.					Es wurde sogenanntes „Rosa-Brillantpapier" verwendet
10. Haltbar gesilbertes, käufliches Chlorsilberalbumin-Papier	70	purpurbraun sehr i.	80	purpurbraun sehr i.					
11. Bromsilbergelatine-Trockenplatte					600	grünlichgrau sehr i.			
12. Ameisensaures Silber H—COO Ag									Die sensibilisirten Papiere bräunen sich schon im absolut finsteren Raume

13. Essigsaures Silber $CH_3-COOAg$ (1 : 97)	6	gelblichgrau wenig i.	20	röthlichgrau ziemlich i.	4	gelblichgrau nicht i.	15	röthlichgrau wenig i.	
14. Propionsaures Silber $CH_3-CH_2-COOAg$ (1 : 119)	6	rothbraun wenig i.	10	gelbbraun wenig i.	7	rothbraun wenig i.	15	gelbbraun wenig i.	
15. Normalbuttersaures Silber $CH_3(CH_2)_2COOAg$ (1 : 200)	8	röthlichgelb mässig i.	22	rothbraun mässig i.	10	röthlichgrau mässig i.	20	graubraun mässig i.	Färbung etwas intensiver als bei dem isobuttersauren Silber
16. Isobuttersaures Silber $(CH_3)_2-CH-COOAg$ (1 : 108)	7	gelblichroth nicht i.	18	bräunlich wenig i.	6	röthlich-braun wenig i.	18	rothbraun wenig i.	Färbung etwas weniger intensiv als bei dem Salze der normalen Säure
17. Valeriansaures Silber $(CH_3)_2CHCH_2-COOAg$ (1 : 540)	8	violettbraun mässig i.	14	röthlichgrau ziemlich i.	14	röthlichgrau mässig i.	30	graubraun ziemlich i.	
18. Capronsaures Silber $(CH_3)_2CH(CH_2)_2COOAg$ (sehr schwer löslich)	9	grau mässig i.	15	grau mässig i.	14	röthlich-braun ziemlich i.	24	grau ziemlich i.	
19. Heptylsaures Silber $CH_3(CH_2)_5COOAg$ (schwer löslich)	10	braunviolett ziemlich i.	14	grauviolett ziemlich i.	14	braunviolett ziemlich i.	16	graubraun i.	
20. Octylsaures Silber $CH_3(CH_2)_6COOAg$ (kaum löslich)	12	grau wenig i.	5	grau nicht i.	17	röthlich-braun ziemlich i.	6	graubraun wenig i.	
21. Nonylsaures Silber $CH_3(CH_2)_7COOAg$ (unlöslich in kaltem Wasser)	25	anfangs roth, dann grau ziemlich i.	30	grau ziemlich i.	20	anfangs roth, dann grau ziemlich i.	25	braun wenig i.	

Name und chemische Formel (Löslichkeit)	I. Mit Silberüberschuss				II. Mit Salzüberschuss				Bemerkungen
	A. Ohne Ammon.-Räucherung		B. Mit Ammon.-Räucherung		A. Ohne Ammon.-Räucherung.		B. Mit Ammon.-Räucherung.		
	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	Lichtempf. für ClAg = 100	Färbung und Intensität derselben	
22. Caprinsaures Silber $CH_3(CH_2)_8COOAg$ (unlöslich)	5	braunviolett wenig i.	6	röthlichgrau wenig i.	14	röthlich-braun ziemlich i.	18	röthlichgrau ziemlich i.	Die Papiere blieben (im Dunkeln aufbewahrt) selbst nach mehreren Wochen weiss
23. Palmitinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{14}COOAg$ (unlöslich)	5	gelblich nicht i.	6	gelblichgrau nicht i.	3	gelblich nicht i.	8	gelblichgrau nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
24. Stearinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{16}COOAg$ (unlöslich)	14	grau nicht i.	22	grau nicht i.					Bei tagelanger Belichtung wird es zimmtbraun. Lösung des Salzes $^1/_4$ normal
25. Cerotinsaures Silber $CH_3(CH_2)_{25}COOAg$ (unlöslich)	1	gelblichgrau wenig i.	5	gelblich nicht i.	2	gelblich nicht i.	5	gelblich nicht i.	Die Salzlösung wurde $^1/_{10}$ normal angewandt
26. Oelsaures Silber $C_{18}H_{33}COOAg$	10	röthlichgrau wenig i.	11	grünlichgrau wenig i.	9	röthlichgrau wenig i.	6	grau wenig i.	Die Salzlösung wurde $^1/_4$ normal angewandt
27. Glycolsaures Silber $CH_2OHCOOAg$ (schwer löslich)	6	röthlichgelb wenig i.	11	bräunlich wenig i.	4	gelblichgrau nicht i.	7	bräunlich nicht i.	

28. Milchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$ (1 : 20)	8	gelbroth ziemlich i.	16	gelbroth ziemlich i.	17	rostgelb ziemlich i.	18	grau ziemlich i.	Von der Eigenschaft der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol wurde bei der Herstellung der Papiere Gebrauch gemacht
29. Paramilchsaures Silber $CH_3CHOHCOOAg$	7	gelbroth ziemlich i.	17	gelbroth ziemlich i.	17	rostgelb bis braun ziemlich i.	17	graubraun ziemlich i.	Die mit Salzüberschuss hergest. Papiere etwas intensiver gefärbt als die mit Silberüberschuss
30. Oxalsaures Silber $COOAg—COOAg$ (unlöslich)	2	röthlich nicht i.	80	rothbraun sehr i.	20	dunkelbraun i.	70	dunkelbraun sehr i.	
31. Malonsaures Silber $CH_2(COOAg)_2$ (schwer löslich)	4	röthlichgrau wenig i.	8	grau ziemlich i.	5	röthlichgelb wenig i.	13	röthlich-braun ziemlich i.	
32. Aepfelsaures Silber $C_2H_3OH(COOAg)_2$ (löslich in heissem Wasser)	2	rothbraun wenig i.	18	graubraun i.	7	rothbraun i.	13	rothbraun sehr i.	
33. Weinsaures Silber $(CHOH)_2(COOAg)_2$	7	rothbraun i.	17	rothbraun i.	9	röthlich-braun ziemlich i.	24	rothbraun sehr i.	
34. Citronensaures Silber $C_3H_5O_7Ag_3$ (in kochendem Wasser löslich)	15	graubraun mässig i.	18	rothbraun i.	6	braun mässig i.	12	graubraun i.	
35. Hippursaures Silber $CH_2 \begin{matrix} NHC_7H_5O \\ COOAg \end{matrix}$	12	rostbraun ziemlich i.	24	graubraun ziemlich i.	16	rostbraun ziemlich i.	50	graubraun ziemlich i.	

Wenn wir die vorstehende Tabelle überblicken, fällt uns vor allem ins Auge, dass Chlorsilber auf Papier sich wesentlich weniger rasch färbt, als Brom- und Jodsilber, hingegen zeigen diese beiden letzteren keine Intensität der Färbung, so dass sie trotz ihrer hohen Empfindlichkeit keine Anwendung in den Copirverfahren der photographischen Praxis finden können, weil sie nach dem Fixiren dünne, vollständig kraftlose Copien geben würden. Silberalbuminat ist, obwohl für sich allein wenig empfindlich, insbesondere in Verbindung mit Chlorsilber für obige Zwecke vorzüglich geeignet, weil es kräftige Copien von sehr hübschem Farbenton gibt, die im Lichte in kurzer Zeit die nöthige Intensität erlangen.

Das von dem Silbernitrat-Ueberschuss durch Auswaschen in Wasser befreite Chlorsilber-Papier färbt sich fast eben so rasch, als das noch mit Silberüberschuss versehene, oder dasjenige, welches nach dem Waschen durch Schwimmenlassen auf einer fünfprocentigen Natriumsulfit- oder Kaliumnitritlösung präparirt wurde, nimmt aber eine weniger intensive Färbung an. In der photographischen Praxis eignet sich deshalb zur Anfertigung positiver Copien ganz besonders Chlorsilberalbumin-Papier mit Silbernitrat-Ueberschuss, oder dasselbe Papier nach dem Sensibilisiren (Silbern) gewaschen und dann zur Erzielung grösserer Intensität entweder mit Natriumsulfit oder Kaliumnitrat behandelt, oder auch mit Ammoniak geräuchert. Silbernitrat auf Papier zeigt eine sehr geringe Empfindlichkeit und Intensität, eine käufliche Bromsilbergelatine-Trockenplatte sehr hohe Empfindlichkeit, fast die gleiche wie Bromsilber mit Silberüberschuss, bei ebenfalls sehr geringer Intensität, welche sich durch Anwendung der oben bei Besprechung des Chlorsilbers angegebenen Präparate ziemlich bedeutend steigert. Auch die Intensität der Färbung des Jodsilbers wird durch die genannten Körper gesteigert, aber nicht derart, dass eine practische Verwendbarkeit daraus resultiren dürfte.

Zu den Gliedern der Fettsäure-Reihe übergehend, fällt bei den ersteren derselben, bis zur Caprinsäure, exclusive dem ameisensauren Silber, welches sich bekanntlich auch ohne Lichteinwirkung schwärzt, das stetige Wachsthum der Lichtempfindlichkeit gleichmässig mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der einzelnen Glieder ins Auge, und zwar gilt dies nicht nur für die mit Silbernitrat-Ueberschuss, sondern auch für die mit Ueberschuss des betreffenden Alkalisalzes präparirten Salze. Bei den folgenden höheren Gliedern der Fettsäure-Reihe gelingt es nicht, eine Beziehung zwischen der Lichtempfindlichkeit und ihrer chemischen Zusammensetzung aufzufinden, wobei wohl einen Theil der Schuld die viel schwierigere, ohne Anwendung verschiedener Kunst-

griffe (Zusatz von Alkohol zum Silberbade, Erwärmen der Salzbäder etc.) ganz unmögliche Präparation der Versuchspapiere tragen mag.

Nicht ohne Interesse dürfte die Thatsache sein, dass das isobuttersaure Silber an Lichtempfindlichkeit constant hinter dem normalen Salze zurückbleibt, was uns beweist, dass Isomerie einen Einfluss auf durch Licht bewirkte chemische Vorgänge hat.

Im Gegensatze zu dem Gesagten zeigt sich das Silbersalz der Paramilchsäure (optisch-active Aethyliden-Milchsäure), was Lichtempfindlichkeit und Färbung im Lichte betrifft, dem Silbersalze der Gährungs-Milchsäure (gewöhnliche inactive Aethyliden-Milchsäure) ungemein ähnlich, was wohl dadurch ausreichend erklärt ist, dass wir es hier ja mit keiner chemischen, sondern nur mit einer physikalischen Isomerie zu thun haben. Sehr intensiv gefärbt und auch sehr lichtempfindlich ist das oxalsaure Silber mit Salzüberschuss, desgleichen auch dasselbe mit Silberüberschuss und Ammoniak-Räucherung, wogegen es ohne diese Räucherung fast gar keine Empfindlichkeit zeigt; jedenfalls dürfte dieses Salz für den photographischen Copirprocess anwendbar sein.

Die Silbersalze der Malon-, Aepfel-, Wein-, Hippur- und Citronensäure sind weniger lichtempfindlich als das oxalsaure Silber; hinsichtlich des letzteren, des citronensauren Silbers, ist bemerkenswerth, dass es, wenngleich es für sich geringe Lichtempfindlichkeit besitzt, dennoch im Vereine mit Chlorsilber im photographischen Copirprocesse benützt wird, weil es grössere Farbenempfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen besitzt, als Chlorsilber allein, und obendrein kräftige Copien von hübscher Färbung gibt[9]).

Die Lichtempfindlichkeit beträgt bei den mit Ammoniak geräucherten Präparaten nicht selten das Doppelte der ohne Ammoniak-Räucherung exponirten; der Grund dieser höheren Empfindlichkeit dürfte, wie schon in der Einleitung erwähnt, in der Neutralisation der durch die Lichtwirkung frei werdenden Säure zu suchen sein, zumal freie Säure die Lichtwirkung oft verringert. Eine bedeutendere Steigerung der Lichtempfindlichkeit durch Ammoniak-Räucherung wurde bei der Oxalsäure und ihren verwandten Säuren, der Malon-, Aepfel-, Wein- und Citronensäure, sowie bei der Hippursäure beobachtet.

Die Färbung der Halogenverbindungen des Silbers ist im Allgemeinen eine mehr minder graue, während die Färbung der organischen Silbersalze meist mehr ins röthliche bis bräunliche, mitunter braunviolette geht, welche Färbung nach dem Fixiren in eine gelbbraune übergeht.

Bemerkenswerth ist schliesslich, dass die Haloidverbindungen des Silbers stets lichtempfindlicher sind, wenn sie mit Silberüberschuss dar-

9) Vergl. Eder, Handb. d. Phot. Bd. 3, S. 312.

gestellt sind, während bei den organischen Silbersalzen zuweilen, wenn auch nicht häufig, das Umgekehrte der Fall ist, das heisst die mit Salzüberschuss hergestellten Präparate die empfindlicheren waren.

Im Allgemeinen sind die untersuchten organischen Silbersalze lichtempfindlicher als Silbernitrat-Papier; eine Ausnahme hiervon macht das oxal-, malon- und äpfelsaure Silber, welches, mit überschüssigem Silbernitrat präparirt, weniger empfindlich als Silbernitrat-Papier ist; dagegen äussert sich die Ueberlegenheit organischer Silbersalze nach der Ammoniak-Räucherung oder bei Gegenwart der betreffenden organischen Alkalisalze.

Als das empfindlichste und sich am intensivsten färbende der untersuchten organischen Silbersalze muss das oxalsaure Silber mit Ammoniak-Räucherung bezeichnet werden, eine Beobachtung, die mit der schon von Anderen gemachten Erfahrung übereinstimmt, dass Oxalsäure selbst, sowie auch viele ihrer Salze, sich durch besondere Lichtempfindlichkeit auszeichnen."

SECHSTES CAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF VERSCHIEDENE IM COPIRPROCESS VERWENDETE SILBERVERBINDUNGEN.

Die Silberverbindungen verhalten sich sehr verschieden gegen das Sonnenspectrum, wie bereits im I. Band S. 49 und im III. Band S. 120 beschrieben wurde.

Beim Copirprocess auf Chlorsilber, sowie Silberalbuminat wirken insbesondere die blauen und violetten Strahlen (sowie Ultraviolett) und zwar auf Chlorsilber-Papier vorzüglich die blauvioletten, auf gesilbertes Albumin-Papier die hellblauen.

Die umstehende Tafel (nach Abney[1]) gibt ein übersichtliches Bild dieses Verhaltens der verschiedenen Silberverbindungen, sowohl bei der blossen Lichtwirkung ohne Hervorrufung („directe Copien"), als unter Anwendung von entsprechenden Entwicklern (s. Fig. 1).

1. Ist die directe Copie auf Jodsilber und Silbernitrat. (NB. die Färbung erstreckt sich nur bei langer Lichtwirkung über Blau hinaus).
2. Dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. Eisenvitriol).
3. Directe Copie auf Bromsilber und Silbernitrat.
4. Bromsilber (in Form von Emulsion).
5. Directe Copie auf Chlorsilber und Silbernitrat. (NB. bei kürzerer Lichtwirkung erstreckt sich die Färbung nur bis gegen G, wie in No. 12 gezeichnet ist).
6. Chlorsilber mit Entwicklung (in Form von Emulsion).
7. Jodbromsilber, directe Copie.
8. Dasselbe, mit Hervorrufung (z. B. mit Eisenvitriol, im nassen Collodionprocess).

1) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 5 und S. 226.

9. Jodbromsilber, mit grösseren Mengen Bromsilber; hervorgerufen.
10. Jodchlorsilber, directe Copie.
11. Jodchlorsilber, mit Hervorrufung.

Bei kurzer Lichtwirkung erkennt man leicht, dass für Chlorsilber und Silbernitrat (auf Papier) hauptsächlich das violette und ultraviolette

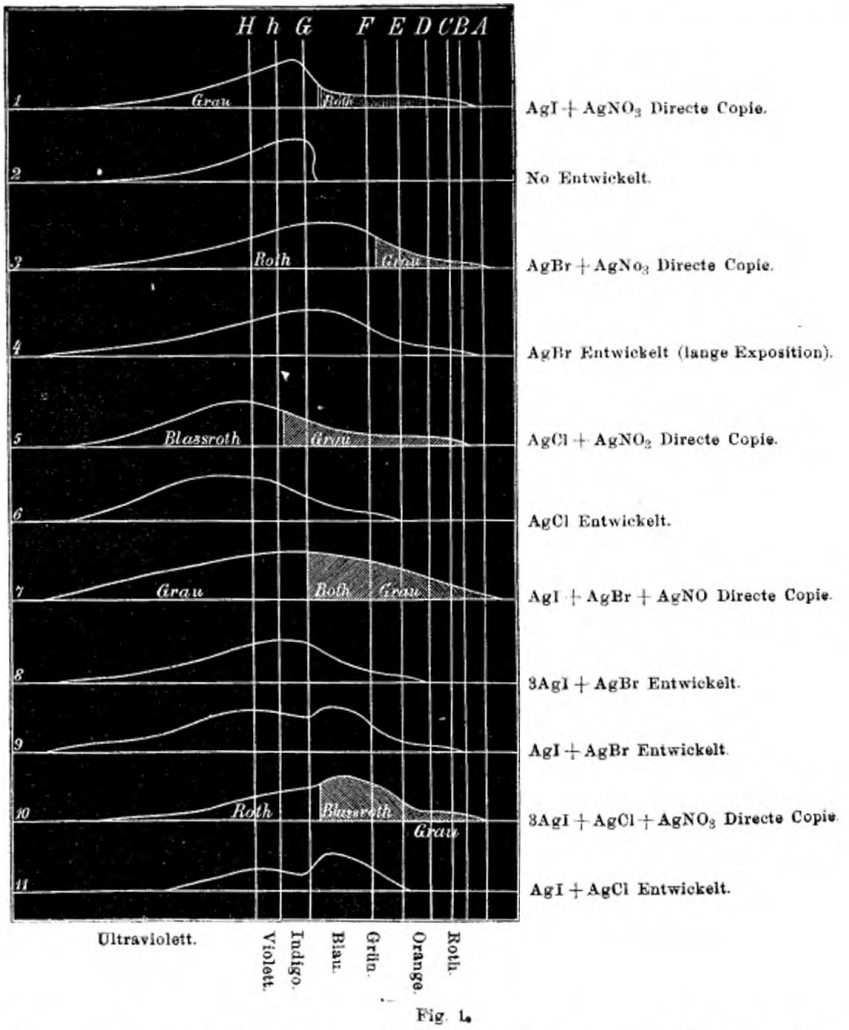


Fig. 1.

Licht wirksam sind, welches letztere im Winter oder bei trübem Wetter geringe Intensität besitzt. Ist ausserdem noch citronensaures Silber zugegen, so wirkt auch das sichtbare Spectrum, besonders die blauen und grünen Strahlen, noch kräftig ein, obschon das Maximum der Wirkung den violetten Strahlen zukommt (Abney); dies geht aus den Curven (Fig. 2) 12 und 13 hervor.

12. Chlorsilber und Silbernitrat; directe Copie.
13. Chlorsilber und Silbercitrat (citronensaures Silber); directe Copie.

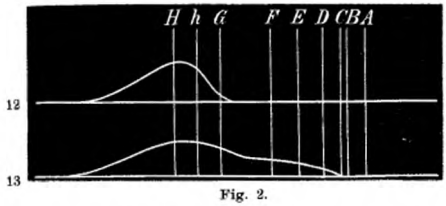


Fig. 2.

Die Folge dieses Verhaltens des „Chlorcitrat-Papieres“ (s. S. 36) ist nach Abney die, dass dieses im Winter rascher copirt als gesalzenes Albumin-Papier.

SIEBENTES CAPITEL.

ÜBER DIE ZU DEN PHOTOGRAPHISCHEN COPIRPROCESSEN VERWENDETEN PAPIERSORTEN.

I. Rohpapiere.

Das Papier, welches zur Herstellung positiver photographischer Bilder dient, soll sorgfältig bereitet sein, eine recht glatte Oberfläche und grosse Reinheit besitzen.

Die Qualitäten oder Feinheitsgrade des Papieres sind in Fabrikation und Handel genau bestimmt und in der Textur (Durchsicht) weichen verschiedene Qualitäten der verschiedenen Fabriken von einander ab, was aber nur der Kenner zu beurtheilen im stande ist. Die Benennung der Qualitäten ist fast in jeder Fabrik eine verschiedene.

Nicht jedes im Handel vorkommende Papier kann zum photographischen Copiren verwendet werden.

Auf manchem Papier entstehen beim Behandeln mit Silberlösungen schwarze Punkte oder moosartige Flecken; man kann diese Unreinigkeiten deutlich sichtbar machen, wenn man das Papier zunächst auf Silberlösung schwimmen lässt und dann in Fixirnatron legt. Dann werden mitunter Reductionen sichtbar, welche entweder auf Eisentheilchen oder auch von kleinen Bronzepartikeln (die sich von den Maschinen abnutzen) zurückzuführen sind [1]).

Die Metallpartikelchen und die dadurch verursachten „Metallflecken" auf gesilberten Papieren kommen jetzt wohl selten auf photographischen Papieren vor, da man deren Entstehung bei der Fabrikation zu vermeiden weiss.

Zufolge des Fabrikationsganges des Papieres sind seine beiden Seiten nicht völlig gleichartig, indem die Papiermasse auf Drahtnetze

1) Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 307.

gebracht wird; dadurch zeigt die eine Seite den Abdruck des Netzes (Siebes), die andere aber erscheint gekörnt. Es ist nicht gleichgiltig, ob man die eine oder andere Seite zur Auftragung der photographischen Schichte benutzt, indem immer die „gekörnte" Fläche die ebenere ist, diese ist zur Präparation zu wählen.

Bei geglätteten (satinirten) Papieren ist die Unterscheidung manchmal schwieriger; man braucht jedoch nur eine Ecke desselben anzufeuchten und wird dann bald beim Aufschwellen die Gitterfurchen bemerken. (Barreswil und Davanne).

Bei einem rauhen, groben Papier verbirgt selbst ein Ueberzug von Eiweiss die grobe Schicht nicht hinlänglich, sondern diese Rauhigkeit wird sich bei den nachfolgenden Operationen durch das Eiweiss bemerklich machen. Nicht nur die Rauhigkeit und Glätte der Oberfläche berühren die Natur der photographischen Copie, sondern auch der Rohstoff, aus dem das Papier zusammengesetzt ist, die Leimung, Bleichung, Dicke oder Dünne des Bogens und die Anordnung der Faser üben einen Einfluss darauf.

Davanne und Girard[2]) haben in ihrer Untersuchung über positive Bilder auf Papier nachgewiesen, dass es nothwendig ist, das Papier mit gewissen Substanzen zu leimen, damit das Bild beim Herausnehmen aus dem Copirrahmen einen lebhaften Ton zeige.

Aus ihren Versuchen geht Folgendes hervor:

1. Papiere ohne Leimung oder mit ungenügender Leimung geben graue und stumpfe Bilder.

2. Reichliches Vorhandensein der Leimung übt den wesentlichsten Einfluss auf den Ton der Bilder.

3. Der Ton ist um so viel intensiver, je reichlicher die Leimung ist, sobald man nur nicht über gewisse erfahrungsmässige Grenzen hinausgeht.

4. Die Gelatine gibt einen Ton nach dem Purpurrothen, die Stärke nach dem Orangerothen und das Albumin nach dem Pupur hin.

Hardwich[3]) macht folgende Mittheilung über das zum Positivprocess geeignete Papier:

Zur Papierdarstellung sollen leinene Lumpen besser sein als Baumwolllumpen und neues Leinen besser als altes. Einige Papiersorten sind so rauh, dass man ihre Structur beim Einlegen der Copie sofort wahrnimmt; keine Menge von Albumin wird diese Fehler verdecken. Die Feinheit des photographischen Papiers kann erst geschätzt

2) Davanne und Girard, Etude general des epreuves photogr. positives (Bulletin de la Société franç. Photogr. 1858. S. 71, 117). Barresewil und Davanne. Handb. d. practischen Phot. und Chemie. 1863. S. 343.

3) Hardwich, Manual d. Phot. Chemie. 1863. S. 185.

werden, wenn es durch alle Fixir- und Wasch-Verfahren gegangen ist, weil es leicht ist, ihm durch heisses Satiniren einen trügerischen Glanz zu geben.

Nehmen wir an, das Papier sei gut gemacht, so wird doch noch viel von der Vollkommenheit des Leimungsverfahrens abhängen. Die Fehler, welche mit schwach geleimtem Papier vorkommen, sind folgender Art. Erstens, Theile des fertigen Bildes sind schwach in der Farbe und haben ein fleckiges Aussehen, welches durch ungleichmässige Aufsaugung der Flüssigkeit entsteht; einige Theile davon sind vom Silbernitrat durchdringbar, andere sind mehr poröse, die Oberfläche ist nicht gleichmässig empfindlich und dunkelt in unregelmässiger Weise. Zweitens, wenn die Leimung sehr schwach ist, so sinken die Chemikalien zu tief in das Papier und die Bilder sind, was man *mehlig* nennt, und flau. Albumin gibt, selbst wenn man es ohne Wasser anwendet, sehr wenig Glanz auf einem derartigen Papier, und keine Kraft kann auf dessen Oberfläche erhalten werden; die Bogen sind oft sehr weich, so dass sie in den vielen Waschungen, denen die Photographien unterworfen werden müssen, leicht zerreissen; wenn Albumin damit gebraucht wird, so ist ein starkes Bestreben zum *Blasenwerfen* im Fixirbad oder Waschwasser vorhanden, indem die alkalischen Lösungen, welche zum Tonen benutzt werden, die Festigkeit der Leimung schwächen. Drittens kann Papier zu stark geleimt sein: in diesem Fall ist der Glanz, welchen das Albumin darauf annimmt, beträchtlich, aber die Copien lassen sich in den Goldlösungen nicht leicht tonen und nur schwer fixiren.

Es gibt verschiedene Methoden, das Papier zu leimen: erstens mit einer Mischung von Stärke und Harz, welches zum Theil mittels eines Alkali in Seife verwandelt wurde, und zweitens mit Gelatine, welche durch Alaun hart gemacht ist. Papiere, welche mit Stärke und in Seife verwandeltem Harz geleimt sind, haben nothwendigerweise eine *alkalische* Reaction, während die mit Gelatine geleimten Papiere durch den Alaun sauer gemacht sind. In jedem Falle wird das Papier durch Aufbewahren mehr oder weniger verbessert, indem die Leimung allmälig härter wird und folglich die Bogen weniger leicht beim Auswaschen reissen. Es bestehen verschiedene Ansichten darüber, welche Art der Leimung vorzuziehen sei, aber die allgemeine Meinung ist, dass die Stärke mehr mechanische Vortheile darbiete, wenn Albumin in dem Salzbade angewendet wird, während die Gelatine-Leimung eine bessere oberflächliche Lage von Chlorsilber gebe, wenn man Salzpapier ohne Albumin bereite.

Die photographischen Eigenschaften des Papiers richten sich viel nach der angewendeten Leimung, selbst wenn nachher noch Albumin gebraucht wird, denn das Bild ensteht wahrscheinlich zum Theil im Albumin, zum Theil in der Leimung. Englische Papiere (1863!) haben das Bestreben, rothe Töne zu geben, welche im fertigen Bilde braun oder chocoladefarben werden. Dies rührt zum Theil von der Anwendung der Gelatine her, die, wie vorher erwähnt, mit salpetersaurem Silber eine Zusammensetzung bildet, welche sich in der Sonne rubinroth färbt, zum Theil aber auch von dem Alaun, welcher angewendet wird, die Gelatine hart zu machen; der Alaun ist nämlich ein saures Salz und Säure hat das Bestreben, dem Bilde einen fuchsrothen Ton zu ertheilen. Die mit Stärke und Harz geleimten Papiere geben Töne, welche nach dem Fixiren sepiabraun sind, und purpurschwarz, wenn sie mit Goldlösung behandelt wurden; der Grund hiervon ist, dass die Stärke und das Harz nicht, wie die Gelatine, eine sehr merkbare Wirkung auf das Rothwerden des Bildes hervorbringen, und theilweise, weil die Leimung eine alkalische Reaction besitzt und Alkalien das Rothwerden verhüten.

Es wären noch viele weitere Bemerkungen über die Farbe der Bilder zu machen, welche man mit den verschiedenen photographischen Papieren des Handels erhält.

aber die obige Haupt-Eintheilung in Papier mit Gelatine-Leimung und in solches mit Stärke-Leimung wird genügen. Gleichzeitig aber sollte man beachten, dass der Fabrikant es durch Zusatz von kleinen Mengen organischer Stoffe in der Hand hat, den Ton zu modificiren, welchen das Papier gibt, selbst wenn es albumirt angewendet wird. Daher kann wohl der allgemeine Charakter eines Papiers der eines Papiers mit Stärke-Leimung sein und dennoch das Bild eine ziegelrothe Farbe annehmen, statt eines violetten Tones, in Folge eines Zusatzes zur Leimung.

Nach dem oben Gesagten erklärt es sich, dass manche im Handel vorkommende Papiere oft die Erwartungen des Photographen täuschen und dass man meistens das Mittel anpreist, die Papiere bei der Präparation mit Salzen auch zugleich nochmals mit Stärke oder Albumin zu überziehen.

Rives- und Steinbach-Papier.

Gegenwärtig liefern hauptsächlich zwei Papierfabriken die ungeheueren Massen von photographischem Papier, welche zu Photographien verarbeitet werden. Nämlich: die Fabrik von Blanchet frères & Kleber[4]) in Rives (Departement de L'Isère) in Frankreich, welches Papier meistens kurzweg als Rives-Papier bekannt ist; ferner die Papierfabrik von Steinbach in Malmedy in Deutschland (preussische Rheinprovinz), deren Papier bei uns meistens „Steinbach-Papier" oder im Auslande häufig „Papier de Saxe" genannt wird.

Beide Papiersorten sind sehr geeignet, und es zieht der Eine diese, der Andere jene Sorte vor. Das Rives-Papier wird (nach Monckhoven[5]) besonders in Frankreich sehr angewendet; es ist sehr gut geleimt, gibt in Form von Albumin-Papier brillante Copien, deren Farbenton den analog bereiteten Albumin-Bildern auf Glas gleichkommen soll[6]). Es besitzt eine sehr feine Oberfläche und enthält $2\,^1/_2$ Proc. Aschenbestandtheile[7]).

Das Steinbach-Papier soll sich namentlich für grosse Bilder wegen seiner Festigkeit und Reinheit eignen. Es enthält nur 0,6 Proc. Aschenbestandtheile[8]).

Wie bereits erwähnt wurde, sind beide Fabrikate von ausgezeichneter Güte.

Diese „Roh-Papiere" werden in verschiedenen Grössen und Schweren gefertigt. Die gewöhnliche einfache Bogengrösse ist 45×58 cm; das

4) Depot der Papiere in Paris (Boulevard des Capucines, No. 35). — Ueber die Papierfabrik in Rives s. Wilson (Phot. Mitth Bd. 19. S. 129).

5) Monckhoven, Traité general de Photogr. 1880. S. 237.

6) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 10.

7) Schnauss, Phot. Archiv. 1874. S. 210.

8) Schnauss, Phot. Archiv. 1874. S. 210.

Ries[9]) davon wiegt 8, 9, 10 oder 12 kg. Die grösseren Formate des Papieres müssen dicker und widerstandsfähiger und somit schwerer sein. Die grösseren Sorten sind: 58 × 92 cm von 20 kg; 70 × 105 cm von 27 kg; 62 × 90 cm von 30 kg; 80 × 104 cm von 50 kg und 90 × 116 cm von 39 kg. Die im photographischen Copirprocess gebräuchlichsten Sorten sind die von 8 und 10 kg Gewicht.

II. Pergamentisirtes oder unlöslich gemachtes Papier für photographische Copien.

Silbercopien auf mattem Papier können durch Eintauchen in Schwefelsäure pergamentisirt werden. Die Nuancen des Bildes bleiben völlig unversehrt, während eine kräftige, aber dessenungeachtet gleichmässige Contraction des Papieres, die Schärfe des Bildes bedeutend erhöht. Dabei bekommt das Papier eine bedeutende Dauerhaftigkeit. Die Oberfläche nimmt einen mässigen Glanz an, der aber nicht so stark ist, wie der von Albuminpapier (Crookes[10]).

Das Pergamentisiren geschieht durch Eintauchen in ein Gemisch von 4 Vol. rauchender Schwefelsäure (d = 1,854) und 2 Vol. Wasser durch 30 bis 120 Secunden; dann wird in viel Wasser gewaschen, zum Schluss in schwach ammoniakalischem Wasser (a. a. O.) und satinirt.

In neuerer Zeit tauchte Ayton[11]) zu demselben Zwecke die fertig copirten und vergoldeten Bilder in Schwefelsäure, wodurch sie pergamentisirt werden. Sie lassen sich dann von der Rückseite coloriren.

Kautschuk-Papier.

Sutton schlug vor, das Papier mit einer Lösung von 1 Theil Kautschuk in Benzin zu tränken, damit dasselbe wasserdicht werde und dann mit Albumin zu überziehen, damit dieses an der Oberfläche bleibe[12]).

III. Email-Papier.

Starkes Email-Papier, welches mit gesalzenem Albumin überzogen ist und ähnliche Eigenschaften wie „Albumin-Papier" besitzt.

9) Die Eintheilung des Papieres für den Gross- und Kleinhandel geschah früher in Europa allgemein in 1 Ballen = 10 Ries, das Ries zu 20 Buch und das Buch zu 24 Bogen. Seit 1877 zählt man in Deutschland und Oesterreich das Neuries Druck- und Schreibpapier zu 1000, das Buch zu 100, das Heft zu 10 Bogen.

10) Crookes, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1857. S. 74. Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 144, S. 357. Phot. Mitth. 1863. Bd. 6. S. 124. Pergamentisirt man das Papier vor den photographischen Operationen, so sind die Manipulationen schwieriger; das Papier rollt sich.

11) Phot. Wochenbl. 1882. S. 54; aus Brit. Journ. Phot. 1882. S. 54. (Auch Bullet. Belge Assoc. Phot. 1882. S. 167.)

12) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 89.

kam um das Jahr 1863 in den Handel[13]); es ist so stark, dass es nicht auf Carton aufgespannt zu werden braucht.

Email-Papier ist nach Grüne[14]) das zum potographischen Copiren zugerichtete sog. Glacé-Papier der Steindrucker. Der Ueberzug ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und deshalb muss das Papier dagegen widerstandsfähig gemacht werden. Dies geschieht durch Schwimmenlassen auf Eiweiss (1 Theil Albumin, 1 Theil Wasser); man trocknet und coagulirt über heissem Wasserdampf[15]), was einige Minuten dauert. Zuletzt werden die Papiere wie gewöhnliches Albumin-Papier behandelt etc.

Solches Email-Papier wird gegenwärtig fast nicht verwendet und seine Präparation sowie die Waschoperationen sind langwieriger als mit gewöhnlichem Albumin-Papier.

13) Phot. Archiv. 1863. S. 14.

14) Phot. Mitth. Bd. 7, S. 126.

15) Ein flaches Gefäss wird mit Wasser gefüllt, darüber Leinwand und Flanell gespannt, die Papiere darauf gelegt, erhitzt und das ganze mit Flanell zugedeckt.

ACHTES CAPITEL.

EINFACHES SALZPAPIER.

Man tränkt Papier mit der Lösung einer Chlorverbindung, und hierauf mit Silbernitrat, worauf man es trocknet.

Man kann verschiedene Chlorverbindungen benutzen, z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum und andere [1]). Der Unterschied in der Färbung der gesilberten Papiere (s. S. 26) ist jedoch nach der Fertigstellung der Bilder unmerklich, weshalb man sich meistens nur des Chlornatriums (Kochsalz) bedient, das man jederzeit rein zur Hand hat.

Man löst 3 Theile Kochsalz in 100 Theilen Wasser auf, legt das Papier sorgfältig (unter Vermeidung von Luftblasen) auf das Salzbad, durch 3—5 Minuten, und hängt es auf Holzklammern zum Trocknen auf.

Als Silberbad kann eine Lösung von 10 Theilen Silbernitrat in 100 Theilen Wasser benutzt werden.

Die Operationen bei der Herstellung von Copien sind dieselben, wie bei Stärkepapier (s. S. 62).

Salzpapier wird gegenwärtig fast gar nicht zum Copiren benutzt, sondern man zieht Stärke-Papier (Arrow-root) oder schwach leimhaltiges vor, da bei letzteren das Bild nicht so in die Papierfaser einsinkt.

Salz-Papier (Chlorsilber-Papier) findet aber zu photometrischen Zwecken, als lichtempfindliches Normal-Papier Anwendung (s. Bd. I, S. 176 und Bd. IV, S. 40.

---

1) Auch Chlornatrium wurde versucht, aber erkannt, dass es keine besonderen Vortheile bietet (Snelling, Dictionary of Phot. 1854. S. 44). — In den fünfziger Jahren wurde häufig Seesalz benutzt (Desprats, Kreutzer's Jahresber. f. Phot. 1856. S. 36). — Eine Salzung mit Chlorgold und Salmiak sollte das Goldbad überflüssig machen (?). (Phot. Archiv. 1864. S. 288).

Einfluss der Menge des Chlorides im Salzpapier auf seine Eigenschaften.

Die Menge des Chlorides in dem photographischen Papiere übt einen Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit des gesilberten Papieres und auf die Kraft und Intensität der Copie. Je stärker das Papier gesalzen ist, desto mehr Chlorsilber schlägt sich während des Sensibilisirens auf der Silbernitratlösung im Papiere nieder. Die Lichtempfindlichkeit steigt bis zu einem gewissen Grade, je mehr Chlorsalz sie enthalten.

Papiere, welche reich an Chloriden sind, schwärzen sich sehr rasch und erhalten eine bronceartige Schwärze. Ein mit starken Lösungen von Chlorid und Silbernitrat präparirtes Papier gibt ein kräftiges Bild mit grossen Contrasten zwischen Licht und Schatten. Schwach gesalzene und gesilberte Papiere sind weniger lichtempfindlich, schwärzen sich weniger kräftig und eignen sich deshalb für sehr contrastreiche kräftige Negative, welche auf stark gesalzenem Papiere harte Copien geben würden (Hardwich).

Eine übermässige Menge des Chlorides im Papier würde bewirken, dass das im Silberbade entstehende Chlorsilber nicht am Papier festgehalten wird und das Silberbad trübt, auch werden die Copien matt.

Zur Herstellung des Salzbades für Salzpapier genügt ein Gehalt von 2 bis 4 Proc. Kochsalz oder Chlorammonium. Eine stärkere 10 proc. Lösung gewährt durchaus keinen Vortheil, sondern wird vielmehr dadurch nachtheilig, dass sie das Silberbad ohne allen Nutzen schnell erschöpfen (Barreswil und Davanne[2]).

Als Mittel, das freiwillige Braunwerden der gesilberten photographischen Papiere zu verhindern, empfahl Seely (Phot. Mitth. 1865. Bd. 2, S. 74) vor dem Silbern die Papiere mit Salzsäure zu räuchern.

---

2) Barreswil und Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 309.

NEUNTES CAPITEL.

SILBERDRUCKE AUF ARROW-ROOT-PAPIER UND LEIMHALTIGEM PAPIER.

Wird Papier mit stärke- oder leimhaltigen Chlorsalz-Lösungen überzogen, so dringt die Flüssigkeit weniger tief in die Papiermasse, als bei Anwendung wässeriger Chlorsalz-Lösungen. Dadurch bleibt das erzeugte photographische Bild mehr auf der Oberfläche und wird viel feiner und zarter als auf Salz-Papier.

Ein Ueberzug des Papiers mit Stärke (Arrow-root, Tapioca etc.) oder etwas Gelatine macht die Oberfläche fester, aber das Papier erhält keinen oder einen sehr geringen Glanz (während Eiweiss bekanntlich hohen Glanz gibt).

Copir-Papier ohne Glanz eignet sich für manche Gegenstände, namentlich für Landschaften, mitunter besser als solches mit Glanz. Die Retouche lässt sich darauf leicht ausführen; allerdings ist die feine Schicht und hohe Glätte und Brillanz der Albumin-Papiere nicht vorhanden.

Diese Bilder sind geeignet für künstlerische Ausführungen mit Kreide oder Tuschfarbe, sowie Aquarellen. (Hierzu wird gegenwärtig auch die Platinotypie oft benutzt.)

Es sind von Papieren, welche Silberdrucke mit stumpfer Oberfläche geben, verschiedene Sorten unter dem Namen „Arrow-root-Papier" im Handel, oder man nennt ähnlich präparirte Papiere „Algein-", „Amorph-Papier" etc.

Von den Stärkesorten eignet sich besonders Arrow-root (Stärke von der westindischen Pfeilwurzel Maranta arundinacea) für das positive Verfahren; dasselbe gibt mit kochendem Wasser einen geruch- und geschmacklosen Kleister und mit viel Wasser entsteht eine fast klare Flüssigkeit, während gewöhnlicher Kleister fast immer trübe aussieht.

Gelatine, Decoct von isländischem Moos etc., werden im Silbercopirprocess nicht so sehr verwendet als Stärkesorten (wie Arrow-root), obschon sich auch auf schwach gelatinirten Papieren gute Resultate erzielen lassen.

Zur Bereitung von Arrow-root-Papier können folgende bewährte Vorschriften dienen:

	Monckhoven[1])	Nach: Vogel[2])	Kleffel[3])
Wasser	1 l	100 Th.	600 Th.
Chlornatrium . . .	20 g	2 Th.	—
Chlorammonium . .	—	—	6 Th.
Citronensaures Natron	20 g	—	—
Arrow-root	20 g	$3^1/_2$ Th.	20 Th.
Citronensäure . . .	—	—	0,3 Th.

Man fügt das mit etwas Wasser angerührte Stärkemehl in das siedende Wasser, streicht die Stärke-Mischung in der Längs- und Querrichtung auf das Papier; schliesslich gleicht man mittels eines Bauschens oder Pinsels (den man in kleinen Kreisen bewegt) die Striche und Ungleichmässigkeiten aus.

Man kann auch weniger Stärke oder Arrow-root nehmen und dann das Papier auf der salzhaltigen Lösung schwimmen lassen[4]).

Liesegang empfiehlt zur Herstellung von Stärke-Papier: 4 Theile Arrow-root oder Tapioca werden mit etwas Wasser zu Brei angerieben, 5 Theile Chlorbarium, 0,05 Theile Citronensäure und 10 Theile Wasser zugesetzt und dann langsam unter Umrühren 150 Theile kochendes Regenwasser (destillirtes Wasser) zugesetzt. Die Lösung soll durchsichtig werden; bleibt die Flüssigkeit trübe, so muss sie so lange gekocht werden, bis sie klar geworden ist. Nach dem Erkalten entfernt man behutsam das Häutchen von der Oberfläche und bestreicht mit einem sehr reinen Schwamm das auf ein glattes Brett gespannte Papier der Länge und Breite nach, dann gleicht man die Streifen mit einem zweiten Schwamm aus[5]).

Brebisson nahm 200 Theile Wasser, 6 Theile Seesalz und 8 Theile Tapioca-Stärke. Für sehr schwarze Bilder setzte er 2—3 Theile Weinsäure oder Bernsteinsäure zu[6]), was Liesegang nicht empfiehlt (s. S. 38).

1) Monckhoven, Traité de Photogr. 1880. S. 255.
2) Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 136.
3) Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 285.
4) Phot. Archiv. 1860. S. 164.
5) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 103.
6) Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 214.

Setzt man der Salzlösung statt der Stärke eine kleine Menge Gelatine zu, so erhält man ähnliche Resultate.

Abney[7]) empfiehlt diesbezüglich für Drucke auf stumpfem Papier:

	1. Vorschrift.	2. Vorschrift.
Wasser	480 Theile	480 Theile
Chlorammonium . .	6—8 „	10 „
Gelatine	1 „	1 „
Citronensaurer Natron	10 „	— „
Chlornatrium . . .	2—3 „	— „

Die Gelatine wird zuerst in Wasser in der Wärme gelöst, die Salze zugesetzt, filtrirt und darauf das Papier 3 Min. schwimmen gelassen. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie von Arrow-root-Papier.

(Aehnliche Vorschriften von Hardwich[8]) wurden bereits auf S. 7 und S. 32 mitgetheilt.)

Das Silberbad für Arrow-root-Papier ist dasselbe oder etwas stärker (1 : 8 bis 1 : 10) wie für Albumin-Papier. Silberarme Silberbäder (z. B. 1 : 20) sind allerdings auch verwendbar, geben aber leicht graue kraftlose Copien.

Arrow-root-Papier ist in $^1/_2$ Minute genügend gesilbert. Nach zu langem Silbern (z. B. 3 Minuten) werden häufig die Copien grau und trübe[9]).

Wünscht man die Bilder kräftiger (brillanter) zu bekommen, so muss man das gesilberte und getrocknete Papier vor dem Copiren ungefähr 8 Minuten im Räucherkasten (s. u.) den Ammoniakdämpfen aussetzen (Liesegang).

Vor dem Vergolden darf man die Papiere nicht gar zu lang (3 Min.) waschen, weil die Oberfläche des Papiers nicht so hart wie bei Albumin-Papier ist.

Bilder auf Salz-Papier oder Arrow-root-Papier vergolden schneller als Eiweissbilder. Man benutzt deshalb schwächere Goldbäder als für Albumin-Papier, z. B. wird eines der unten angegebenen Goldbäder mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, oder man vergoldet diese Bilder in Goldbädern, in welchen zuvor die Albuminbilder getont und die Bäder theilweise erschöpft waren.

Das frische Goldbad gibt mit Arrow-root-Papier leicht schiefergraue Töne ohne Kraft; das schon gebrauchte wirkt langsamer und deshalb schöner. Lässt man die Abdrücke mit der Bildseite nach oben im Goldbade schwimmen, so wird der Ton dadurch kräftiger (Liesegang).

7) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204.
8) Hardwich, Manual d. photogr. Chemie. 1863. S. 385 und S. 386.
9) Prümm, Phot. Archiv. 1871. S. 116.

Fixirt wird mittels unterschwefligsaurem Natron (wie bei Albuminbildern), dann gewaschen und getrocknet.

Auffallend ist die Erscheinung, dass diese Papierbilder durch beschleunigtes Trocknen einen wärmeren Farbenton erhalten. Der Einfluss des raschen Trocknens der Papierbilder in der Nähe eines Feuers war schon Guillot-Saguer[10]) sowie De Brebison[11]) bekannt.

Man kann die fertigen Arrow-root-Bilder mit Glanzwachs einreiben oder sie firnissen und erzielt dann schöne Effecte an Glanz und Tiefe. Die Bilder[12]) werden mit einer warmen Gelatine-Lösung (7 Proc.) und mit einem weingeistigen Firniss überzogen[13]).

Hübsche, künstlerische Bilder auf stumpfem Papier erhält man nach Constant auf folgende Weise:

Gutes, starkes Arrow-root-Papier wird in einem neutralen Silberbade von 8 Proc. Stärke sensibilisirt, getrocknet und Ammoniakdämpfen durch 10 bis 15 Minuten ausgesetzt, dann tief copirt und in einem alten schwachen Goldbade getont (die Copien werden leicht übertont!). Die Fixirlösung kann verdünnt sein. Die fertigen Drucke werden mit einer lauen 7 bis 8 proc. Lösung von Gelatine überstrichen, dann lackirt, wobei man Luftblasen sorgfältig vermeidet.

Dieses Verfahren wurde namentlich statt des Albuminprocesses für harte Negative (Porträte wie Landschaften) empfohlen[14]); es gibt Resultate, welche dem Albumin-Papier ähnlich sind und soll nach der Ansicht mancher Photographen hübschere Effecte als dieses geben.

10) Compt. rend. 1847. Bd. 25, S. 633.

11) De Brebisson, Ueber Stärke-Papier (Horn, Phot. Journ. 1854. Bd. 2, S. 47).

12) Constant räuchert hierfür die gesilberten Arrow-root-Papiere mit Ammoniak und tont sie in einem alten alkalischem Goldbade.

13) Simpson, Phot. Mitth. Bd. 5, S. 307.

14) Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 307.

ZEHNTES CAPITEL.

HERSTELLUNG UND AUFBEWAHRUNG DES ALBUMIN-PAPIERES.

Unter dem Namen Albumin versteht man eine Gruppe von thierischen oder auch vegetabilischen Substanzen, wovon als Typus das Eiweiss aus Hühnereiern zu betrachten ist. Obschon das im Blute enthaltene Eiweiss identisch mit dem Hühnereiweiss zu sein scheint und dieses Blutalbumin auch Verwendung in der Technik findet, so ist doch die Reinigung desselben so schwierig, dass es nicht zur photographischen Verwendung geeignet erscheint. Zur Fabrication von Albumin-Papier wird flüssiges Eiweiss benutzt; Versuche, das getrocknete Hühnereiweiss, welches in sehr reinem Zustande hergestellt wird, für Albumin-Papier zu verwenden, haben bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Das Eiweiss in den Eiern ist in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen. Durch Schlagen des Weissen der Eier werden die Membranen zerrissen und das Eiweiss kann sich in Wasser auflösen. Wässeriges Eiweiss gerinnt beim Erhitzen auf ungefähr 65 Grad C. bis 80 Grad C.; getrocknetes Eiweiss kann jedoch wesentlich höher erhitzt werden ohne unlöslich zu werden. Durch viele Metallsalze wird das Eiweiss unlöslich ausgeschieden (coagulirt), z. B. durch Silberlösung, Kupfer-, Cadmium-, Blei- und Quecksilbersalze. Die unlösliche Verbindung, welche durch Vermischen von Silbernitrat mit Eiweiss entsteht, nennt man Silberalbuminat; dasselbe ist eine weisse in Wasser unlösliche Masse von der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + AgOH$, welche sich im Lichte dunkel färbt. Das Albumin-Papier enthält nach dem Sensibilisiren auf dem Silberbade einen unlöslichen Ueberzug von Silberalbuminat, welcher je nach seiner Herstellung mehr oder weniger starken Glanz besitzt und Copien von grosser Feinheit, Brillanz und schönem Farbentone gibt.

Das Copirverfahren auf Albumin-Papier ist von allen Silberdrucken jetzt in der Photographie am meisten angewendet. Es fehlt aber nicht an Stimmen, welche entschieden den Drucken auf stumpfem Papier in vielen Fällen den Vorzug geben und andere Copirmethoden vorziehen.

Gegenwärtig kommt das Albumin-Papier schon fertig präparirt und mit der nöthigen Menge von Chlorid gesalzen in den Handel, so dass wohl kaum ein Photograph dasselbe mehr selbst herstellt, sondern aus den grossen Albumin-Papierfabriken bezieht, indem sich mit diesem Gegenstande schon die Grossindustrie befasst.

Die Papiere, welche frisch albuminirt sind, sind frei von üblem Geruch, aber vergolden sich oft unregelmässig; mit altem Albumin geben sie einen sehr üblen Geruch, aber tonen sehr regelmässig.

Gutes Albumin-Papier muss frei von Löchern und Metallflecken und hinreichend stark sein, um die nöthige Behandlung während des Waschens auszuhalten. Die Oberfläche muss einen gleichmässigen Glanz haben, ohne irgend welche Zeichnungen von Luftblasen, unregelmässigen Streifen, Flecken oder Runzeln. Während des Pressens oder Liegens im Riess, darf kein fremder Stoff zwischen den Blättern gelassen werden (wie Nadeln, Schnüre, Papierstücke etc.), denn solche Eindrücke treten oft an den Copien wieder hervor.

I. Herstellung der Albuminlösung.

Die Albuminlösung, mit welcher man das Papier überzieht, wird durch Mischen von Eier-Albumin und etwas Chlorid hergestellt, wozu noch etwas Wasser hinzugefügt werden kann, um die Flüssigkeit dünner zu machen und das Ueberziehen zu erleichtern.

Manche Fabrikanten verwenden bloss frisch gelegte Eier und benutzen keine in Kalk aufbewahrten Eier, weil bei dieser Art der Aufbewahrung bekanntlich das Eiweiss etwas geändert wird und dies Fehler im Albumin-Papier erzeugen soll (J. Hughes[1]).

Ein Ei hält im Durchschnitt 30 ccm Eiweiss und man braucht daher für 1 Liter beinahe 3 Dutzend Eier[2]).

Für ein Riess Papier braucht man 9 Liter Albumin[3]).

Das Eiweiss kann zu photographischen Zwecken nur nach dem völligen Zerschlagen zu Schnee verwendet werden; man muss es dann mindestens 12 Stunden sich selbst überlassen, damit es wieder flüssig wird.

1) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4. S. 117. (Aus Brit. Journ. of Phot.)
2) Aleo, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 203. Bull. Soc. franç. 1860. S. 142.
3) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 368 Phot. Wochenbl. 1884. S. 246.

Enthält das Eiweiss noch häutige Theile, so verursacht es Flecken in den Copien (Aroncirte Linien[4]); s. u.)

Man hat wiederholt behauptet, dass in den Albumin-Papierfabriken zum Eiweiss etwas Leim gegeben werden soll, um dem Papiere einen hohen Glanz zu verleihen[5]). Man schrieb das Auftreten gewisser Fehler diesem Zusatze zu, jedoch wäre eine solche Vermischung kaum zweckdienlich, da der Leim- oder Gelatinezusatz das Entstehen eines höheren Glanzes nicht befördert; der Beweis, dass sich solche unreine Papiere im Handel finden, ist nirgends erbracht worden.

Zur Herstellung von Albuminlösungen zum Ueberziehen von Papier kann eine der hier angegebenen Vorschriften dienen:

	Nach: Hardwich[6])		Abney[7])	Kleffel[8])	Liesegang[9])
	I	II	III	IV	V
Eiweiss . . .	72 ccm	100 ccm	72 Th.	900 Th.	800 Th.
Wasser . . .	24 „	— „	22 „	300 „	200 „
Chlorammonium	2 g	1—1,6 g	1—2 „	18 „	15—20 „
Chlornatrium .	— „	— „	— „	7 „	— „
Weingeist . .	— „	— „	2½ „	50 „	— „

NB. Die Vorschrift I macht das Präpariren der Schicht leichter möglich, weil die Flüssigkeit nicht sehr dick ist; II gibt eine mehr firnissartige Oberfläche; nehmen die Papiere das Albumin nicht rasch an, so empfiehlt Hardwich Zusatzt von etwas Weingeist.

Wenn ein sehr starker Glanz gewünscht wird, muss man weniger Wasser zum Albumin geben oder dasselbe gänzlich weglassen; aber wenn es zu dick ist, wird die Manipulation des Ueberziehens äusserst schwierig. Auch durch zweimaliges Ueberziehen mit Albumin erreicht man „Hochglanz" der Schichte.

Doppelt albuminirtes Papier führt den Namen „Brillant-Albumin-Papier."

Papiere mit starker Eiweissschicht haben hohen Glanz, glatte Oberfläche und geben brillante Drucke. Zugleich vergolden sie sich schwerer und sind dem Springen und Reissen der Schicht viel mehr ausgesetzt

4) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

5) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 117. Sutton, Phot. Notes. Bd. 6, S. 235. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 46. S. auch Phot. Archiv. 1877. S. 102 und Phot. Mitth. Bd. 15, S. 301.

6) Hardwich, Manual d. phot. Chem. 1863. S. 378.

7) Abney, Instruction in Phot. 1884. S. 204.

8) Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 282.

9) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 11.

als schwächer albuminirtes und das Papier verzieht sich stärker beim Fertigmachen [10]).

Verdünnt man das concentrirte gesalzene Eiweiss mit gleichem Volumen entsprechend verdünnter Chlorammoniumlösung, so erhält man Albumin-Papier von geringem Glanz, welches mehr schwarze Töne gibt [11]).

Während die Beschaffenheit des Chlorides auf den Farbenton des Chlorsilberbildes bei einfachem Salz-Papier einen schwachen Einfluss übt, so macht sich dieser Einfluss bei Albumin-Papier in Folge der Wirkung der grossen Menge von Eiweiss noch weniger bemerklich (J. Hughes [12]).

In der Regel benutzt man Kochsalz (Chlornatrium) oder Chlorammonium. Zuweilen wurde Chlorbarium zur Salzung des Albumins empfohlen; z. B. gab Lyte an [13]), dass es schönere Töne gebe als Chlorammonium. Towler [14]) mischte 600 Theile Eiweiss, 11 g Chlorbaryum und 2 g Citronensäure; England [15]): 480 Theile Eiweiss, 5 Theile Chlorbaryum und 5 Theile Chlorammonium. Es bietet jedoch keine besonderen Vortheile, sondern soll sogar nachtheilig wirken, da es mit gewissen Goldbädern (z. B. Soda-Goldbad) Niederschläge im Papiere gibt.

Mitunter wurde Zusatz von etwas Essigsäure zum Eiweiss benutzt [16]), von Anderen jedoch davon abgerathen, weil sich essigsaure Salze bilden, die unbeständiges essigsaures Silber erzeugen, das die baldige Bräunung des gesilberten Papieres veranlassen soll [17]) (?).

Nach Hardwich macht etwas Citronensäure das Eiweiss flüssiger, so dass es sich gut filtriren lässt; die Schicht auf Papier ist dennoch glänzend. Jedoch verzögert dieser Zusatz das Tonen im Goldbade [18]). Andererseits wurde auch Ammoniak zum Albumin gegeben, z. B. von Davanne [19]), dieser Zusatz aber später von ihm nicht mehr angewendet [20]).

---

10) Traut, Phot Mitth. Bd. 21, S. 206.
11) Brit. Journ. of Phot. 1884. S. 401. Phot. Wochenbl. 1884. S. 252.
12) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117 (aus Brit. Journ. of Phot.).
13) Journ. London. Soc. 1853. Bd. 1, S. 116.
14) Phot. Archiv. 1867. S. 127.
15) Phot. Archiv. 1865. S. 143.
16) Sutton, Phot. Notes. Bd. 6, S. 235. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 45.
17) M. Lyte, Phot. News. Bd. 5, S. 159. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4.
18) Phot. Archiv. 1861. S. 57.
19) Bull. Soc. franç. Phot. 1857. S. 361.
20) Barreswil und Davanne, Handb. d. Phot. und Chemie. 1863. S. 310.

Homolatsch gab als Resultat langjähriger Erfahrung in der Herstellung von Albumin-Papier: 1000 g frisches Eiweiss, 330 bis 420 g Wasser (je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte der Eier), 3 g Chlorammonium und 30 Tropfen Eisessig werden mit etwas Anilinroth vermischt und zu Schnee geschlagen. In einigen Stunden wird der Schnee wieder zerrinnen und das geschlagene Albumin in eine Flasche zur Klärung einer Gährung überlassen. (Phot. Corresp. 1874. S. 78.)

Der Gehalt des Albumines an Chloriden ist nicht umungänglich nothwendig (s. S. 30). Albumin-Papier wird durch einen Chlorsalzgehalt empfindlicher und gibt weichere Copien; mit wenig Chlorsalz liefert es langsam und hart copirendes Papier[21]). Nach Ponting[22]) u. A. sind die schwach mit Chlorammonium gesalzenen Albumin-Papiere geeigneter zum Copiren schwacher Matrizen; stärker gesalzene (mit 2 Proc. Chlorammonium und darüber) passen mehr für intensive, contrastreiche Negative. Zu starker Salzgehalt gibt flaue Copien ohne Brillanz, da die sehr lichtempfindlichen Papiere rascher copiren, aber sie werden leicht grau unter den dicken Stellen des Negatives, indem diese nie völlig undurchsichtig sind. (H. W. Vogel).

Man salzte das Albumin (flüssiges Eiweiss, ohne weiteren Wasserzusatz) zu Anfang der Sechsigerjahre ziemlich stark; man fügte zum Eiweiss in der Regel 2 bis $2\,^1/_2$ Proc. Kochsalz[23]) hinzu. Einige nahmen 3 Proc. Salz[24]) (Silberbad 1 : 8), ja sogar einen Zusatz von 5 Proc. Chlorammonium[25]).

M. Lyte gab an, dass die Menge Salz, welche man dem Eiweiss für Albumin-Papier zusetzt, 2 Proc. nicht übersteigen soll. In neuerer Zeit ist man bis auf 1 Proc. herabgegangen und salzt das Papier mit 1 bis höchstens 3 Proc. Chlorsalz. Zur Zeit, als man salzreichere Albumin-Papiere verwendete, war man genöthigt, die Negative sehr stark zu verstärken; bei Anwendung schwach gesalzener Papiere ist solches nicht nöthig (H. W. Vogel[27]). Es ist fraglich, ob man seit der Einführung der weniger durchsichtigen Gelatine-Emulsionsnegative nicht wieder auf salzreichere Albumin-Papiere zurückkommen wird. Nach

21) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 12.

22) Ponting, Phot. Schwierigkeiten. 1863. S. 50.

23) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117. Maxwell Lyte. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4. Sutton, ebenda. Bd. 5, S. 45.

24) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117 (aus Brit. Journ. of Phot.).

25) Aléo, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 203.

26) Phot. News. Bd. 5, S. 159. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5. S. 4.

27) Vogel, Lehrb. der Phot. 1878. S. 137.

H. W. Vogel beträgt der Salzzusatz gegenwärtig gewöhnlich $^5/_4$ Proc. nach Monckhoven 3 Proc.

Das Albumin-Papier wird häufig rosa oder violett gefärbt. In der Regel werden Anilinfarben (rosa, violett) benutzt, welche aber im Lichte bald ausbleichen. (Rosenfarbiges Krapp-Papier soll haltbarer sein[28]). Gefärbtes Albumin-Papier kam um das Jahr 1863 zuerst in den Handel[29]).

II. Ueberziehen des Papieres mit der Albuminschichte.

Das Albuminiren des Papieres ist eine Arbeit, welche grosse Sorgfalt und Kunstgriffe erfordert.

Wenn die Bestandtheile gemischt sind, so nehme man ein Bündel Federspulen oder eine Gabel, und schlage das Ganze zu einem festen Schaum. (Genügende Apparate dazu s. Bd. II, S. 98.) So wie sich der Schaum bildet, schöpfe man ihn ab und bringe ihn auf eine flache Schale zum Absetzen. Das Gelingen der Operation hängt viel von diesem Theile des Verfahrens ab, denn wenn das Albumin nicht vollständig geschlagen wurde, so bleiben Flocken von thierischem Zellgewebe in der Flüssigkeit und verursachen Streifen auf dem Papiere. Wenn die Flüssigkeit sich zum Theil abgesetzt hat, so giesst man sie in ein tiefes, schmales Gefäss, um sie zu klären. Sodann giesst man den oberen klaren Theil ab. Albuminflüssigkeit ist sehr schleimig und läuft sehr schwierig durch Papierfilter; sie muss daher durch Absenkenlassen geklärt werden.

Man kann auch die Flasche zu drei Vierteln mit der gesalzenen Mischung von Albumin und Wasser füllen, und zehn Minuten oder eine Viertelstunde lang schütteln, bis sie ihre klebrige Beschaffenheit verliert und gut aus dem Halse der Flasche fliesst; darauf giesst man die Flüssigkeit wie vorhin in ein Gefäss und lässt sie abklären. Diese Methode ist einfacher als die vorige, wird aber von den Fabrikanten des Albumin-Papieres nicht viel angewendet.

Einige gebrauchen das Eiweiss zum Präparieren des Papieres erst, wenn es einen Tag alt ist, und schütten es am Ende einer Woche weg; Andere fangen erst an, es am Ende einer Woche zu gebrauchen.

Frisches Eiweiss soll dem Papier weniger Glanz geben, als solches das 1 bis 4 Tage lang steht[30]).

Das geklärte Albumin wird in eine Tasse gegossen, etwa eine Stunde stehen gelassen, damit die Luftbläschen an die Oberfläche gelangen und mittels Lösch-Papier abgestreift. Dann wird das Papier aufgelegt.

Man nimmt ein Blatt Papier an zwei Ecken, biegt es nach unten und legt es auf das Albumin, die Mitte zuerst und die beiden Ecken allmälich und gleichmässig

28) Phot. Mitth. Bd. 17, S. 60, Bd. 21. S. 206.

29) Phot. Archiv. 1863. S. 13.

30) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 117.

herabsenkend. Auf diese Weise werden Luftblasen vorwärts getrieben und fortgeschafft. Nur eine Seite des Papiers wird benetzt, die andere bleibt trocken. Man lasse das Blatt 1—2 Minuten auf der Lösung schwimmen, hebe es dann ab und hänge es an den Ecken auf. Wenn man sieht, dass durch Luftblasen einzelne Stellen vom Albumin frei geblieben sind, so lege man den Bogen noch einmal eben so lange auf die Flüssigkeit, wie zuvor.

Das Papier darf nicht länger auf diesem Bade bleiben, da die Albuminflüssigkeit alkalisch ist und die Leimung des Papiers aufzulösen strebt, also tief hinein sinkt und den Glanz verliert.

Wenn das Papier von der Oberfläche des Eiweisses weggenommen werden kann, ohne dass es sich heftig aufrollt, so hebt man es an einer Ecke auf und lässt es einige Minuten abtropfen, während man es in senkrechte Stellung bringt, indem man die andere Ecke mit der anderen Hand anfasst. Nach ungefähr 1 Minute lässt man die zuerst aufgehobene Ecke los und fasst die folgende, so dass das Eiweiss in einer anderen Richtung abtropft; nach abermals einer Minute lässt man die dritte und endlich die vierte Ecke folgen. Auf diese Weise ist der Eiweissüberzug gleichmässig geworden und man muss das Papier schnell trocknen.

Albumin-Papier hält sich an einem trocknen Orte lange.

III. Trocknen des albuminirten Papieres.

Das Trocknen des albuminirten Papieres kann auf Schnüren (mittels Nadeln angeheftet) geschehen.

Beim Trocknen in grösserem Massstabe hängt man die albuminirten Papiere in warmen Stuben über asphaltirte einige Centimeter dicke Holzstäbe, welche horizontal in die Löcher einer Holzwand gesteckt werden.

Sobald die Papiere nichts mehr abtropfen, bringt man die Stäbe mit den Papieren an die heisseste Stelle des Trockenraumes[31]).

Zum Aufhängen des albuminirten Papier bedient sich Homolatsch[32]) des folgenden Apparates (Fig. 3). An der Säule *a* sind in verschiedenen Abständen abnehmbare Mittelstücke *b* angeschraubt, zwischen welchen die Brücke *c* höher oder niedriger eingeklemmt werden kann. Letztere enthält Drahtstifte *d*, um eine Anzahl Querleisten *e* aufnehmen zu können, welche mit Korkstreifen versehen zum Befestigen der albuminirten Papierblätter mittels Stecknadeln dienen. In jeder Querleiste sind 2 Häckchen eingeschraubt, um die fertigen Papiere auf gespannten Schnüren zum vollständigen Trocknen aufhängen zu können. *f* ist eine Abtropftasse und *g* ein Schälchen sammt Stab zum Abstreifen des abrinnenden Albumins.

Die Temperatur im Trockenraum für Albumin-Papier soll 30 bis 40 Grad R. nicht übersteigen und im Arbeitsraum eine kräftige Venti-

31) Brit. Journ. Phot. 1884. S. 401. Phot. Wochenbl. 1884. S. 252.

32) Phot. Corresp. 1874. S. 80.

lation vorhanden sein[33]). Je rascher das Trocknen erfolgt, desto höher wird der Glanz sein; besonders bei stark albuminirtem Papier muss hierauf geachtet werden.

Das trockene albuminirte Papier wird für den Handel in der Regel gepresst und geglättet. Früher (in den fünfziger Jahren[34]) hielt man es für nothwendig, das Papier vor dem Empfindlichmachen auf dem Silberbade mit einem heissen Eisen zu glätten, um das Eiweiss gerinnen zu

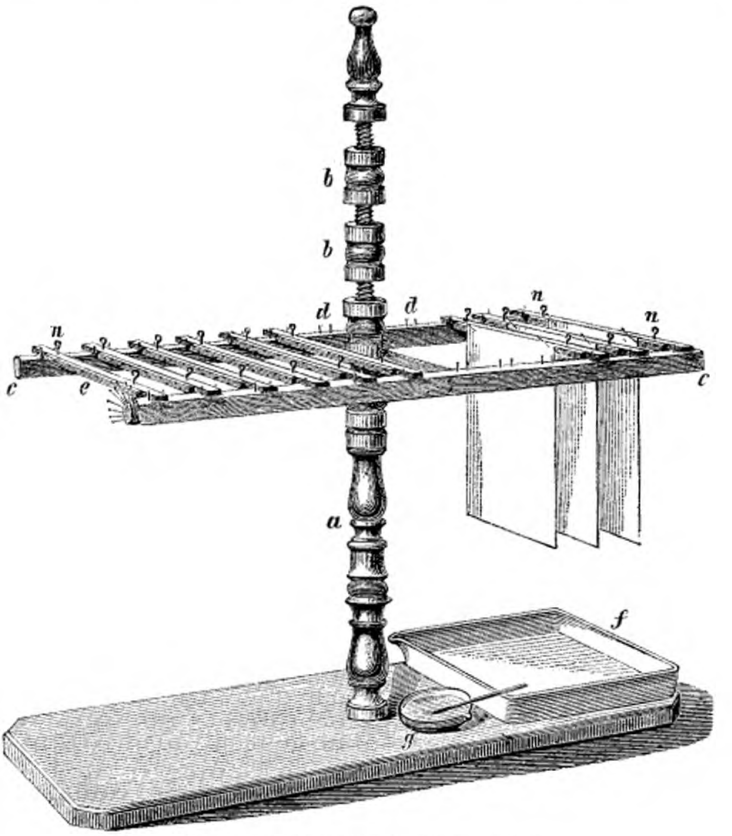


Fig. 3. Trocknen des Albumin-Papieres.

machen. Im grossen Masstabe wurde heiss satinirt. Später fand man, dass das Eiweiss durch die Silberlösung hinlänglich gerinnt. Das Pressen aber blieb und geschieht fast immer in der Kälte.

Das Pressen (Satiniren) des Papieres geschieht in der Weise, dass man zwei gut polirte Stahlplatten nimmt, zwei Blätter Albumin-Papier

33) Keller, Phot. Corresp. 1865. S. 290.

34) Hughes, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4. S. 116 (aus Brit. Journ. f. Phot.).

Rücken an Rücken legt und die Eiweissschichten gegen die polirte Fläche; die Platten werden dann unter schweren Rollen durchgezogen (vergl. u.).

Diese Behandlung theilt dem Papiere einen guten Glanz und Glätte mit.

James Beckett[35]) schlug doppelseitig albuminirtes Papier vor, um grössere Festigkeit beim Waschen etc. zu erzielen und das Eindringen des Fixirnatrons in das Innere zu hindern; selbstverständlich wird aber auch das Auswaschen dadurch erschwert.

IV. Papier mit coagulirtem Eiweiss.

Es wurde mehrfach versucht das Eiweiss zu coaguliren, um hierauf schwächere Silberbäder benutzen zu können, ohne dass die Eiweissschichte sich auflöst.

Erhitzen des trockenen Albumins bei 100 Grad C. hilft nicht. Auch bewirkt Eintauchen von trockenen Albuminschichten in absolutem Alkohol oder Aether kein Coaguliren desselben[36]). Wohl aber wirkt ein Zusatz von Alkohol zu schwachen Silberbädern für Albumin-Papier der partiellen Auflösung der Schicht entgegen. (NB. Vollständig unlöslich wird Eiweiss durch gewisse Metallsalze.)

Um gewöhnliches Eiweiss-Papier zu coaguliren, rollt man es mit Fliess-Papier auf, faltet die Rolle mit Flanell und bringt es in einen Dampfapparat (nach Art der Kartoffeldämpfer) und erhitzt in Wasserdampf. (Solches Papier ist als Uebertragungs-Papier für verschiedene Processe, z. B. den Pigmentbildern, verwendbar.)

Albumin-Papier mit coagulirtem Eiweiss stellte Le Grice 1857 her[37]). Er liess Papier auf Eiweiss, welchem 5 Proc. Salz, $1^1/_2$ Proc. Ammoniak, $1^1/_2$ Proc. Zucker und 2 Proc. Weingeist zugesetzt waren, schwimmen, trocknete oberflächlich und liess, während es auf der einen Seite noch feucht ist, mit der anderen trockenen Seite auf fast siedendem Wasser, zu welchem 3 Proc. Salz und etwas Essig zugesetzt wurde, schwimmen. In 4—5 Minuten coagulirt das Eiweiss zu einer sehr glänzenden Oberfläche und verschliesst die Poren.

V. Aufbewahren des Albumin-Papieres.

Das albuminirte Papier hält sich lange Zeit unverändert. Es ist besser, dasselbe an kühlen und eher feuchten als an zu trockenen Orten aufzubewahren.

In heissen und trockenen Localen wird die Eiweissschicht leicht hornartig und hart und nimmt dann das Silberbad nicht mehr gleichmässig an (dies kann die Ursache der Entstehung von Blasen in der Schicht oder von „Masern“ im Goldbade[38]) sein). Man kann es durch

35) Phot. Corresp. 1875. S. 18.

36) Wharton-Simpson, Phot. Archiv. 1863. S. 8. Cordier, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 7, S. 30; aus Bull. Soc. franç. Bd. 7. S. 177.

37) Le Grice, Erfahrungen auf dem Gebiete der practischen Photographie. 1857. S. 99.

38) Keller, Phot. Corresp. 1866. S. 1.

Legen in einen feuchten Keller oder kurzes Einschlagen in etwas feuchtes Lösch-Papier verbessern.

Das Albumin-Papier wird am besten flach verpackt. Wenn man es in kleinen Partien rollt, soll die Albuminseite nach Aussen liegen. Wird das Papier mit der Albuminschicht nach innen gerollt, so erhält es leicht unzählige Risse, welche bei den folgenden Operationen allerlei Fehler verursachen[39]).

39) Martin, Phot. Wochenbl. 1883. S. 203.

ELFTES CAPITEL.

DAS POSITIV-SILBERBAD.

Das positive Copir-Papier, welches mit Chloriden gesalzen ist, wird durch Schwimmen auf einer Lösung von Silbernitrat empfindlich gemacht. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

aus dem Chlornatrium und Silbernitrat zufolge der Doppelzersetzung Chlorsilber und Natriumnitrat (oder Ammoniumsalze, sobald solche angewendet wurden), welches letztere sich im Silberbade anhäuft.

Jeder Eiweissbogen nimmt eine seinem Salzgehalt aequivalente Menge Silbersalz auf, andererseits wird ein beträchtlicher Theil von Silbernitrat zur Bildung von Silberalbuminat verwendet, theils mechanisch absorbirt. Ein schwaches Silberbad erschöpft sich rasch, es wird mit jedem Bogen silberärmer und bald sinkt sein Silbergehalt auf eine Stufe, wo es zur Sensibilisirung des Bogens nicht mehr genügt und dann matte und flaue Bilder gibt oder das Eiweiss nicht mehr völlig coagulirt. Ein starkes Silberbad (z. B. 1 : 10) wird ebenfalls durch den Gebrauch silberärmer, doch bei Weitem nicht so rasch wie ein schwaches. Es lässt sich daher ohne Störung bis auf den letzten Tropfen aufbrauchen. (H. W. Vogel.)

Durch starke Silbernitratlösung wird eine auf Papier aufgetragene Albuminschichte völlig unlöslich gemacht; verdünnte Silberlösungen oder ammoniakalische Silberlösungen bewirken ein unvollständiges Coaguliren des Albumins, welches sich auflöst und das Bad bräunt. Setzt man jedoch zur Silberlösung fremde Metallsalze etc. hinzu, so bewirken auch schwächere Silberbäder das völlige Coaguliren (s. S. 80).

Die beste Concentration des Positivsilberbades ist nach den vielen Erfahrungen, welche seit der Einführung des Albumin-Papieres gemacht wurden, eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat auf 8 bis 10 Theile Wasser. Ein Silberbad 1 : 12 ist noch ver-

wendbar, allein es ist an der Grenze der zulässigen Concentration und coagulirt schon nicht mehr vollkommen die Albuminschicht. Erfahrene Practiker erklären eine Lösung 1 : 12 schon für zu schwach[1]). Es empfiehlt sich daher das Silberbad nicht schwächer als 1 : 10 zu nehmen.

Die unterste Grenze der Verdünnung des Silberbades für Albumin-Papier ist ungefähr 1 : 20. In diesem Falle muss schon ein Mittel, welches der Auflösung von Albumin entgegenwirkt (s. S. 80), zugesetzt werden und den Copien fehlt in der Regel die Brillanz (s. unten).

Stärkere Silberbäder als 1 : 8, wie solche in früheren Jahren oft empfohlen und benutzt wurden[2]), wirken nicht besser und bringen keinen Vortheil mit sich.

I. Darstellung des Silberbades.

Man löst

10 bis 12 g Silbernitrat
in 100 ccm destillirtem Wasser.

Das Bad wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet.

Eine sauere Reaction des Silberbades macht wohl die Papiere haltbarer (s. u.), erschwert aber das Tonen im Goldbade. Deshalb empfiehlt es sich für gewöhnliches Albumin-Papier das Silberbad neutral oder schwach alkalisch zu halten. Sehr günstig wirkt der von vielen Photographen empfohlene[3]) Zusatz von kohlensaurem Natron oder doppeltkohlensaurem Natron zum Silberbade. Man stellt eine Lösung von 1 Theil eines dieser Salze in 10 Theilen Wasser her und fügt tropfweise davon zum Silberbade, bis sich ein deutlicher, flockiger, weisser Niederschlag von kohlensaurem Silber bildet[4]). Dieser weisse Niederschlag bleibt stets in der Flasche; man darf ihn nicht abfiltriren, denn er besitzt die Eigenschaft, die vielleicht mit saurem Albumin in das Bad gelangende Säure zu neutralisiren und schützt ferner das Bad vor dem Rothwerden durch die in das Bad kommenden organischen Bestandtheile des Papieres.

---

1) Prümm, Phot. Mitth. 1879. No. 180, S. 300. — Dagegen muss bemerkt werden, dass man bei Papieren von guter Qualität selbst mit Silberbädern 1 : 20 noch gute Copien erhalten kann (H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. S. 363), jedoch sind solche schwache Bäder zum regelmässigen Arbeiten nicht zu empfehlen.

2) In den Sechziger Jahren wurden oft Silberbäder 1 : 5 oder 1 : 6 vorgeschrieben (Heinlein, Photographikon. 1864, S. 215. Mabley, Brit. Journ. of Phot. 1860. S. 110. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 245. M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4).

3) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 240. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 14. Rotter, Deutsche Phot. Zeitung. 1879. S. 199 u. A.

4) Man kann auf 1 Liter Silberbad ohne Schaden sogar bis 10 ccm von dieser Lösung hinzufügen.

Ein weiterer Vortheil des Zusatzes von kohlensaurem Natron zum Silberbade ist ferner, dass es das Entstehen von jenen warmen purpurnen Farbentönen der Bilder im Goldbade begünstigt, welche man mit völlig neutralen oder sauren Bädern schwer erhält. Vor dem Gebrauche giesst man die klare Flüssigkeit sorgfältig ab; sowie man die Sensibilisirung beendigt hat, gibt man es in dieselbe Flasche zurück.

In der Regel gebraucht man diese Bäder bis zum Schlusse auf, ohne den Silberverlust durch Zusatz von festem Silbernitrat zu ergänzen. Sollte beim Arbeiten in grossen Massen sich ein Silberersatz erforderlich erweisen, so kann man für jeden Bogen Albumin-Papier (45 × 55 cm) je 2 g Silbernitrat zusetzen.

II. Veränderung des Silberbades nach längerem Gebrauch und dessen Wiederherstellung.

Hat das Silberbad zum Sensibilisiren grosser Mengen von Albumin-Papier gedient, so wird sein Volumen sehr vermindert sein. In solchen alten Bädern haben sich die durch Doppelzersetzung entstandenen Nitrate aufgelöst, ferner organische Materien aus dem Albumin-Papier. Manche Papiere geben an das Silberbad in solchem Masse organische Materien ab, dass sie es schon nach wenigen Bogen braun färben (H. W. Vogel).

Allerdings ist das Positiv-Silberbad bei weitem nicht so empfindlich für die Anwesenheit verunreinigender Salze oder organischer Substanzen, wie z. B. das Negativsilberbad im nassen Collodionprocess und eine schwach bräunliche Färbung macht das Bad nicht unbrauchbar. Es ist jedoch besser, es sofort zu klären; durch stärkere Bräunung wird das Bad zum gleichmässigen Silbern unverwendbar und dann ist seine Reinigung unerlässlich.

1. Braun gewordene Silberbäder lassen sich durch Umschütteln mit irgend einem indifferenten Pulver entfärben.

Ein oft angewendetes Mittel zum Klären braun gewordener Positiv-Silberbäder ist Kaolin[5]). Man schüttelt ungefähr 10—20 g Kaolin mit 1 l Silberbad und stellt es für einige Stunden hin. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und wenn hinlänglich Kaolin angewendet worden ist, so ist sie farblos oder von unbedeutender Färbung. Wenn das Bad

5) Manchmal enthält der Kaolin kohlensauren Kalk, welcher das Silbernitrat zersetzt (Ausscheidung von kohlensaurem Silber) und Verluste verursacht. Der kohlensaure Kalk wird durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure und vollkommenes Waschen eliminirt werden.

nach dem Gebrauche in ein Gefäss geschüttet wird, welches ein wenig Kaolin enthält und wenn es, nachdem es einige Zeit ruhig gestanden, in die Vorrathsflasche filtrirt wird, so kann man stets reines Bad in Bereitschaft haben.

Aehnlich wie Kaolin wirkt Spodium[6]) oder auch Zusätze von Substanzen, welche Niederschläge im Silberbade erzeugen und bei der Ausscheidung zugleich die färbenden Bestandtheile mitreissen. In dieser Weise wirkt kohlensaures Natron (s. S. 77), ferner Zusatz von etwas Kochsalz, oder eine Lösung von 2 Theilen phosphorsauren Natron und 1 Theil Soda[7]). Die zu demselben Zwecke empfohlene Citronensäure[8]) oder citronensaures Ammon wirken ungünstiger[9]).

2. Prof. H. W. Vogel empfiehlt die Reinigung braun gewordener Silberbäder mit übermangansaurem Kali (1 Theil Hypermanganat gelöst in 100 Theilen Wasser unter Zusatz von 1 Theil Salpetersäure). Man fügt die Lösung so lange tropfenweise zu, bis die rothe Färbung des übermangansauren Kali nicht mehr verschwindet.

3. Eine durchgreifende Reinigung des Positivbades bewirkt man durch Erhitzen und Eindämpfen auf die Hälfte, wobei der grösste Theil der Unreinigkeit sich ausscheidet und abfiltrirt werden kann; schliesslich setzt man wieder soviel reines Wasser zu, als verdampft wurde[10]). Eventuell kann man das Silberbad zum Trocknen eindampfen und schmelzen[11]); jedoch muss man sich vor der Entstehung von Knallsilber oder verpuffenden Mischungen von Silbernitrat mit organischen Verbindungen in Acht nehmen.

IV. Verschiedene Zusätze zu dem Positiv-Silberbad.

1. Säuren.

Die schwach sauren Silberbäder ertheilen den gesilberten Albumin-Papieren grössere Haltbarkeit, was namentlich im Sommer bemerkbar ist. Man hat z. B. das Positiv-Silberbad (neben anderen Zusätzen) mit 1 Tropfen Salpetersäure auf 100 ccm versetzt[12]), aber solche Papiere geben weniger reiche Töne und vergolden schwerer als solche, welche mit neutralen oder alkalischen Bädern vergoldet sind.

---

6) Ratti, Phot. Corresp. 1876. S. 119.
7) M. Lyte, Krentzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 4.
8) Sellers, Krentzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 151.
9) M. Lyte, Davanne, Krentzer's Zeitschr. 1862. Bd. 5, S. 4.
10) England. Phot. Corresp. 1869. S. 181. W. Heighway, Portrait-Photographie. 1877. S. 110.
11) Heighway a. a. O.
12) Phot. Archiv. 1864. S. 470.

Ist das Silberbad mit Salpetersäure oder Essigsäure[13]) angesäuert, so zersetzt sich das damit gesilberte Papier im Dunkeln weniger leicht als solches, welches mit alkalischen Bädern bereitet ist.

Günstiger als diese Säuren wirken Citronensäure oder Weinsäure, welche besonders zu Silberbädern für haltbares Papier verwendet werden (s. u.). Jedoch vergolden diese Papiere schwerer als auf neutralen Bädern gesilberte.

Auch Borsäure[14]) und Ueberchlorsäure[15]) wurden zugesetzt um die Haltbarkeit der sensibilisirten Papiere zu erhöhen.

2. Zusatz von unorganischen Salzen, sowie Alkohol zum Silberbade. Sogenannte „Sparsame Silberbäder."

Viele dieser Zusätze zum Silberbade hatten grösstentheils den Zweck, schwache Silberbäder verwenden zu können, welche für sich allein die Albuminschicht nicht genügend unlöslich machen, weshalb man diese Wirkung durch beigemischte fremde Metallsalze zu erzielen suchte.

Verschiedene Nitrate. Fügt man zu einem Silberbade reichlich Ammonium-, Kalium- oder Natriumnitrat hinzu, so kann dasselbe einen beträchtlich geringeren Silbergehalt besitzen, ohne die Albuminschicht aufzulösen, als dies bei reiner Silbernitrat-Lösung möglich ist, wie bereits Schultner im Jahre 1865 nachwies[16]). Zugleich wird durch gewisse Nitrate die Haltbarkeit der gesilberten Papiere etwas erhöht (z. B. mit Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat, weniger mit Kalium- oder Natriumnitrat).

Dadurch wollte man den Silberverbrauch herabsetzen und es wurden viele Vorschriften für solche „sparsame Silberbäder" angegeben.

Wenn auch thatsächlich durch diesen Vorgang bis zu einer gewissen Grenze der Silberverbrauch vermindert wurde, so ergaben sich andererseits mancherlei Uebelstände beim Copiren, wie z. B. mangelhafte Brillanz der Copien, schweres Tonen im Goldbade etc. Gegenwärtig ist man wohl allgemeinen zu den einfachsten Verhältnissen zurückgekehrt und findet die gemischten Silberbäder selten in practischer Verwendung.

Die mitunter dem Silberbade zugesetzten hygroscopischen Substanzen (Ammoniumnitrat, Zucker, Glycerin) haben nur in sehr trockenem Klima einen Zweck, damit die Papiere die zur Erzeugung kräftiger Drucke erforderliche Feuchtigkeit enthalten. Für gewöhnlich sind sie aber unnützlich.

A. Trapp[17]) silbert mit: 1 Theil Silbernitrat, 2 Theilen salpetersaurem Ammoniak, 15 Theilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak oder etwas doppeltkohlensaurem Natron zur Neutralisation. Dieselbe Vorschrift gab T. A. Gray[18]). Das Papier wird durch den Gehalt an Ammoniaksalz haltbarer. Ratti setzte ausserdem noch Zucker zu[19]).

Ein Silberbad, welches $^1/_{16}$ Silbernitrat und $^1/_{16}$ Ammoniumnitrat enthält, gibt gute Albumincopien, nicht aber ohne den letzteren Zusatz; Ammoniakräucherung des

13) Z. B. empfohlen von Sutton (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 47).

14) Heese, Phot. Corresp. 1867. S. 86. Phot. Mitth. Bd. 3, S. 135.

15) Phot. Corresp. 1875. S. 257.

16) Phot. Corresp. 1865. S. 109.

17) Phot. Corresp. 1882. S. 178. Phot. Wochenbl. 1882. S. 271. Pizzighelli mischt 10 Theile Silbernitrat, 10 Theile Ammonium- oder Natriumnitrat und 100 Theile Wasser (Phot. für Touristen. 1886. S. 342).

18) Phot. Archiv. 1871. S. 53.

19) Phot. Corresp. 1876. S. 119.

trockenen gesilberten Papieres ist vortheilhaft. Die Silberersparniss soll gegenüber einem Silberbade 1 : 8 ungefähr 50 Proc. betragen[20]).

Denselben Effect haben die in früherer Zeit empfohlenen[21]) Mischungen von Silbernitrat und Ammoniak, welche nachher mit Salpetersäure neutralisirt wurden.

Zu demselben Zwecke wurde ein Zusatz von Kaliumnitrat[22]), Natriumnitrat[23]) angewendet. Wilde fügte ausser Natriumnitrat noch Natriumphosphat und Aether hinzu[24]).

Ein Zusatz von Magnesiumnitrat wurde ebenso häufig wie Ammoniumnitrat empfohlen.

Als sparsames Silberbad empfiehlt Schnauss[25]): 500 ccm Wasser, 32 g Kalisalpeter, 32 g Magnesiumnitrat und 9 g Silbernitrat.

Monckhoven[26]) mischt salpetersaure Magnesia zum Silberbad um die Papiere haltbarer zu machen: 100 ccm Wasser, 12 g Silbernitrat, 12 g salpetersaure Magnesia. (Für jeden Bogen Papier setzt man 2 g Silbernitrat zu.)

Eine Mischung von gleichen Theilen Silbernitrat und Magnesiumnitrat wurde 1868 als „Sel Clement" in den Handel gebracht zum Silbern von Albumin-Papier[27]).

Ferner wurden dem Silberbade zugesetzt: Cadmiumnitrat[28]), Cobaltnitrat[29]), Bleiacetat[30]), Kupfersalze[31]), Urannitrat[32]) u. a.

Alaun und andere Albuminiumsalze wurden dem Silberbade in der Absicht beigemischt, um die Auflösung des Albumins zu hindern. Anthony empfahl 1871 alaunhältige Silberbäder[33]) aus 250 Theilen Wasser, 17½ Theilen Silbernitrat und 1 Theil Alaun; die milchweisse Trübung von Silbersulfat wird abfiltrirt. Sollte in einem normalen Silberbade (1 : 10) sich Albumin auflösen, so kann man auf 30 Theile

20) Brit. Journ. Phot. 1875. No. 799. Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 2, S. 135.

21) Sutton, Phot. Archiv. 1862. S. 2. Palmer, Phot. Monatsblätter. 1862. S. 67.

22) Liesegang, Phot. Archiv. 1863. S. 277 (6 Theile Silbernitrat, 15 Theile Kaliumnitrat, 100 Theile Wasser).

23) Sutton, Phot. Archiv. 1864. S. 288. Bovey (Phot. Archiv. 1867. S. 385) löst 24 Theile Silbernitrat, 12 Theile Natriumnitrat, 1 Theil Zucker und 320 Theile Wasser; dieselbe Vorschrift gibt Liesegang (Der Silberdruck. 1884. S. 19) und Abney, Instruction in Phot. 1882. S. 201.

24) Phot Archiv. 1868. S. 14; aus phot. Mittheil.

25) Phot. Archiv. 1866. S. 47.

26) Phot. Archiv. 1881. S. 125.

27) Phot. Mitth. Bd. 5, S. 42.

28) Schultner, Phot. Corresp. 1865. S. 153. Sparsames Silberbad: 1 Theil Silbernitrat, 1 Theil Cadmiumnitrat, 48 Theil Wasser; s. auch Phot. Corresp. Bd. 7, S. 88 und Bd. 9, S. 236.

29) Phot. Archiv. 1864. S. 74.

30) Newton, Mason, Chapman (Phot. Archiv. 1871. S. 221).

31) Diese sollen das Eiweiss sehr gut coaguliren (Brit. Journ. Phot. 1867; Phot. Archiv 1867. S. 252). Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Kupfersalzen werden die Copien dünn und kraftlos (Maxwell Lyte, Bull. Soc. franç. Phot. 1859. S. 87) und sollen weniger beständig sein (Lyte, ebenda, S. 90).

32) Simpson, Phot Mitth. Bd. 5, S. 170.

33) Brit. Journ. Phot. 1871. S. 24, 84. Phot. Archiv. 1871. S. 116, 144. Phot. Corresp. 1871. S. 44.

Silberbad 1 Theil Alaunlösung (1 : 500) zusetzen[34]). Von den schwefelsauren Albuminiumsalzen kann nur ein geringer Theil zugesetzt werden, weil das durch Doppelzersetzung entstehende Silbersulfat schwer auflöslich ist. Dagegen kann salpetersaure Thonerde (Aluminiumnitrat) in reichlicherer Menge zugesetzt werden[35]). Dieses coagulirt zwar das Eiweiss, das Vergolden geht aber schwerer vor sich[36]).

Auch Chromalaunzusatz wurde empfohlen[37]).

3. Organische Substanzen.

Alkohol kann zu dem Silberbade hinzugefügt werden, wenn die Albuminschichte Neigung zeigt sich aufzulösen[38]) (Zusatz von 3—10 Proc.). Es soll der Blasenbildung vorbeugen[39]) und helfen, wenn das Albumin-Papier das Silberbad nicht annehmen will[40]). Jedoch nehmen dann die Copien leicht einen schlechten Ton an[41]). Aehnliche Wirkung zeigt ein Zusatz von Alkohol-Aether[42]).

Ein Zusatz von Glycerin zum Silberbad wurde gemacht, um das Brüchigwerden des Papieres in trockenem Zustande zu verhindern[43]). Auch Zusatz von Gelatine[44]), Kampfer[45]), Zucker[46]) u. a. Substanzen wurde empfohlen.

---

34) Phot. Wochenbl. 1885. S. 409. Philad. Phot. 1885. S. 135.

35) Bull. Soc. franç. 1873. S. 147: aus Brit. Journ. of Phot.

36) Schimann, Phot. Mitth. Bd. 12, S. 32.

37) Bell mischt 440 Silbernitrat, 5800 Wasser, 3 Salpetersäure, 5 Chromalaun, wodurch die Albuminschicht unlöslich wird (Phot. Wochenbl. 1885. S. 410; aus Philadelph. Phot.).

38) Laborde, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot 1863. Bd. 7, S. 59. Abney, Instruction in Phot. 1882. S. 201.

39) Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30.

40) Boll, Phot. Mitth. 1879. Bd. 16, S. 60.

41) Suck, Schaarwächter (Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 30). Sutton, Phot. Corresp. 1871. S. 193.

42) Wilde, Phot. Mitth. 1877. Bd. 14, S. 30.

43) Feyerabendt setzte z. B. 10 Proc. Glycerin zu (Phot. Mitth. Bd. 9, S. 35).

44) Phot. Archiv. 1866. S. 81.

45) Clemons, Phot. Archiv. 1871. S. 274.

46) Dadurch soll das Papier weisser gehalten werden (Liesegang, Silberdruck. 1884. S. 19). Bovey, Phot. Archiv. 1867. S. 385. Phot. Archiv. 1868. S. 20, 280, 331. Buda, Hor'ns Phot. Journ. 1856. Bd. 6, S. 54.

ZWÖLFTES CAPITEL.

SILBERVERBRAUCH BEIM COPIRPROCESS. — ANALYSE DER SILBERBÄDER.

I. Silberverbrauch beim Copirprocess.

Je nach der Stärke des Albumin-Papieres, dessen Salzgehalt und Dicke der Eiweissschichte, sowie der Concentration des Silberbades, ist der Verbrauch an Silbernitrat beim Copirprocess variabel. Dazu kommt noch, dass die Zeitdauer des Schwimmens darauf Einfluss nimmt. Es erscheint somit leicht erklärlich, dass der Silberverbrauch pro 1 Bogen Albumin-Papier sehr verschieden — von 1,2 bis 3 g Silbernitrat — angegeben wird.

Nach Davanne und Girard verbraucht 1 Bogen Albumin-Papier 44 × 57 cm durch chemische Zersetzung, Aufsaugung und unvermeidlichen Verlust, 2,5 g Silbernitrat[1]). Hardwich fand[2]), dass 1 Bogen Albumin-Papier von 18 × 22 Zoll aus einem Silberbade 1 : 8 ungefähr 11 ccm Flüssigkeit aufnehmen und der Gehalt des Bades pro 100 ccm um 1 g Silbernitrat abnahm, d. h. in Summa ein Silberverbrauch von 2 g pro Bogen. Andere (Monckhoven, Liesegang) nehmen gleichfalls die Schwächung des Bades = 2 g Silbernitrat pro 100 ccm und Papier an.

Nach Meicke's Versuchen in Prof. Vogel's Laboratorium beträgt der Silberverbrauch pro 1 Bogen Albumin-Papier bei einem frischen Bade 2,6 g, bei einem alten, welches Alkalinitrate enthält, nur 2,0 g Silbernitrat[3]). Spiller gibt den Silbernitratverbrauch pro Bogen auf einen Bogen 3 g an, Schaarwächter nur auf 1,2 g[4]).

1) Barreswil und Davanne, Handb. d. phot. Chemie. 1863. S. 316.
2) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.
3) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot.
4) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot.

Nach anderen Versuchen braucht man mit Silberbädern 1 : 5 (ohne Abstreichen des Bogens an einem Glaslineal) pro Bogen Albumin-Papier 3—4 g Silbernitrat; bei einem Bade 1 : 8 mindestens 2 g pro Bogen, bei schwächeren $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ g[5]).

Albumin-Papier enthält nach dem Silbern und Trocknen 4,25 Proc. reines Silber = 6,7 Proc. Silbernitrat[6]). Es erleidet beim Sensibilisiren (4 Minuten) auf einem Silberbade 1 : 10 und folgendem Trocknen pro 1 Bogen von 18 × 22 Zoll eine Gewichtszunahme von 28 Gran[7]), d. i. noch nicht ganz 2 g.

Ueber die Ergänzung alter Silberbäder durch Zusatz von Silbernitrat s. S. 78.

II. Analyse der Silberbäder. — Argentometer.

Die aräometrische Silberprobe beruht darauf, dass eine Silberlösung eine um so grössere Dichte zeigt, je mehr Silbernitrat aufgelöst ist. Diese „Silberbadmesser" oder „Argentometer" sind aus Glas und haben die gewöhnliche Form der Aräometer (s. Fig. 4 und 5) und sind derartig graduirt, dass die Zahlen an der Aräometerröhre unmittelbar den Gehalt der Lösung an Silbernitrat angeben. Diese Angabe bezieht sich endweder (bei den englischen Instrumenten) auf Gräne Silbernitrat auf eine englische Flüssigkeits-Unze; bei deutschen Instrumenten zeigt die Scala das Verhältniss an, in wie viel Theilen Wasser 1 Theil Silbernitrat aufgelöst ist.

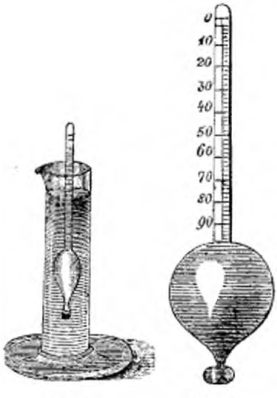


Fig. 4. Fig. 5.
Argentometer.

Die aräometrische Probe zeigt weder bei Positivbädern noch bei Negativbädern den Silbergehalt wirklich genau an; bei ersteren ist die Angabe des „Argentometer" meistens zu hoch, weil fremde Nitrate vorhanden sind, welche die Dichte erhöhen, bei letzteren (infolge des beigemengten Alkohol und Aether) häufig zu niedrig.

Daraus ergibt sich, dass diese „Argentometer" nur in ganz reinen Silberlösungen genaue Resultate geben, nicht aber bei gebrauchten, welche schon fremde Stoffe aufgenommen haben.

J. Hughes[8]) verglich einige Angaben des aräometrigen Argentometers mit den Angaben der chemischen Titrirung und fand, dass die Probe bei alten Positivsilberbädern bis auf $^1/_4$ Proc. Silbergehalt übereinstimmte; bei einem für Collodionplatten gebrauchten Negativsilberbad gab aber die aräometrische Probe ein um die Hälfte zu niedriges Resultat.

5) Phot. Mitth. Bd. 15, S. 300.
6) Pohl, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 3, S. 139.
7) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 195.
8) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 169. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43.

G. Dawson[9]) fand bei der Untersuchung von 15 alten Positivbädern die Angabe der aräometrischen Probe gegenüber der analytischen um $^1/_{20}$ bis $^1/_{100}$ zu gross, nämlich die Bäder enthielten z. B. 10 g Silbernitrat pro 100 ccm und das Argentometer zeigte einen Gehalt von 10,1 bis 10,5 g Silbernitrat. Mitunter sind die Fehler jedoch grösser und es kommt nicht selten vor, dass das „Argentometer" bei alten Positivbädern eine Concentration von 1 : 8 oder 1 : 9 anzeigt, während zufolge chemischer Analyse nur eine Concentration von 1 : 10 vorliegt[10]).

Immerhin gibt das Argentometer für die photographische Praxis in den meisten Fällen eine hinlängliche Genauigkeit, da in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1—2 Proc. nicht sehr in Betracht kommt und der Practiker einen beiläufigen Anhaltspunkt erhält. Jedoch ist es sicherer, alte Bäder auf einen Argentometer-Gehalt 1 : 9 zu bringen, anstatt sich mit einer Stärke von 1 : 10 zu begnügen.

III. Chemische Analyse der Silberbäder.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes von Silberbädern ist ausschliesslich die chemische Analyse anzuwenden.

Von den verschiedenen Methoden der analytischen Silberbestimmung eignet sich für die photographische Praxis namentlich die Mass-Analyse oder Titrir-Methode.

1. Am gebräuchlichsten ist Prof. H. W. Vogel's Methode[11]):

Prof. H. W. Vogel's Methode gründet sich auf die eigenthümliche Wirkung des Jodkaliums auf Silberlösungen einerseits und auf Salpetersäure andererseits. Setzt man Jodkalium zu Silberlösungen, so wird gelbes Jodsilber niedergeschlagen; setzt man Jodkalium zu einer Mischung von verdünntem Stärkekleister und Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, so scheidet sich augenblicklich Jod aus, das die ganze Flüssigkeit tief blau färbt.

Setzt man nun Jodkaliumlösung zu einer Mischung von Silberlösung mit Salpetersäure und Stärke, so gehen beide Processe gleichzeitig vor sich, es bildet sich Jodsilber, welches sich niederschlägt und freies Jod, welches die Flüssigkeit bei Gegenwart von Stärkelösung blau färbt. So lange aber noch freies Silbersalz in Lösung ist, verschwindet diese blaue Farbe beim Umschütteln sogleich, und die Flüssigkeit erscheint dann rein gelb. Fährt man nun mit dem tropfenweisen Zusatz von Jodkaliumlösung fort, so kommt man bald an einen Punkt, wo die anfangs sichtbare blaue Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, sondern stehen bleibt; dann ist alles freie Silbersalz ausgefällt und aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung kann man dann leicht die Menge des gefällten Silbers bestimmten.

Um nun diese Bestimmung practisch auszuführen, stellt man sich eine Jodkaliumlösung dar, die in 1023,4 ccm genau 10 g chemisch reines getrocknetes Jodkalium enthält. 100 ccm dieser Lösung fällen genau 1 g Silbersalpeter, so dass, wenn man einen Cubikcentimeter Silberlösung zur Probe abmisst, jeder Cubikcentimeter Jodkaliumlösung 1 Proc. Silbersalz angibt.

---

9) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 61. Phot. News. Bd. 5, S. 184.

10) Prümm erwähnt sogar einen Fall, wo ein Silberbad am Argentometer eine Stärke von 1 : $7^1/_2$ zeigte, in Wirklichkeit (durch chemische Analyse) aber nur die Concentration 1 : 16 hatte (Phot. Mitth. Bd. 15, S. 300).

11) Vogel, Lehrbuch der Phot. 1874 S. 325.

Diese Lösung füllt man vorsichtig unter Vermeidung von Blasen in die schief gehaltene Mohr'sche Quetschhahnbürette *a* [Fig. 6] (dieselbe ist in $^1/_5$ ccm getheilt), spannt diese dann in den Halter *S*, öffnet den unten angebrachten Quetschhahn *h* durch Drücken auf die Knöpfe *kk* weit und lässt ablaufen, bis die untere Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche den Nullpunct berührt.

Ist das geschehen, so taucht man die gereinigte und getrocknete Pipette *p* in die zu prüfende Silberlösung, saugt am oberen Ende, bis sie nahezu gefüllt ist und verschliesst dasselbe dann rasch mit dem trocknen Zeigefinger, hebt die Pipette heraus und lässt nun durch leises Oeffnen des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke *i* ablaufen. Dann hält man das untere Ende der so genau ein Cubikcentimeter haltenden Pipette an die Wand des gereinigten Gläschens *G*, lässt auslaufen, indem man oben bläst. Man kann statt des Gläschens auch einen Stehkolben nehmen. Derselbe ist zum Schütteln bequemer.

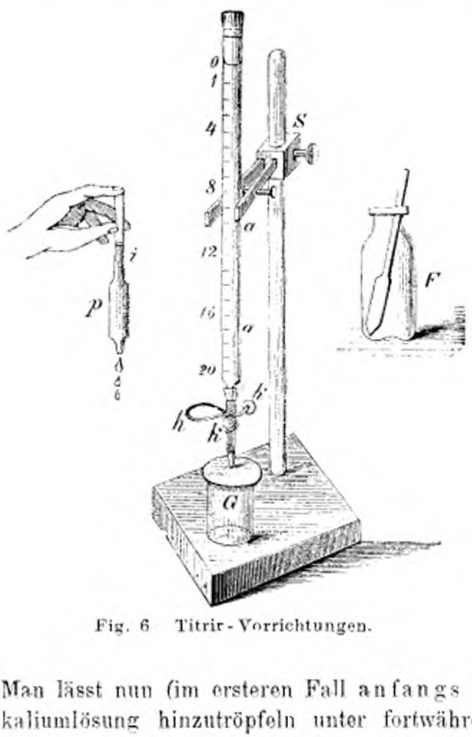


Fig. 6 Titrir-Vorrichtungen.

Dann setzt man zu der Flüssigkeit 1 Tropfen reine Salpetersäure und 2 Tropfen reine Lösung von 3 Theilen salpetrigsaurem Kali in 100 Theilen Wasser und schliesslich noch 10 bis 14 Tropfen Stärkelösung, d. i. 1 Theil Stärke gut geschüttelt mit 100 Theilen Wasser, dann gekocht und abgekühlt. Jetzt kann die Bestimmung beginnen. Man überzeugt sich nochmals von dem richtigen Stand der Flüssigkeit in der Bürette, hält das Gläschen mit der linken Hand hoch, öffnet den Quetschhahn vorsichtig und lässt einige Tropfen einfliessen; ist die Silberlösung stark, so entsteht anfangs nur ein gelber Niederschlag, erst später tritt die blaue Färbung ein; ist sie schwach, so erscheint die blaue Farbe sogleich, verschwindet aber beim Schwenken des Gläschens. Man lässt nun (im ersteren Fall anfangs dreister, im letzteren vorsichtiger) Jodkaliumlösung hinzutröpfeln unter fortwährender Schwenkung des Gläschens *a*. Die anfangs eintretende Blaufärbung verschwindet zum Schluss beim Schwenken langsamer. Schliesslich kommt man an einen Punkt, wo ein einziger Tropfen hinreicht, eine dauernde (beim Umschütteln nicht mehr verschwindende) Blau- oder Grünfärbung hervorzubringen, dann lässt man den Quetschhahn los und liest den Stand der Flüssigkeit in der Bürette an der Scala ab; steht dieselbe z. B. $= 7^3/_5$, so enthält die angewendete Silberlösung $7^3/_5$ Proc., d. h. in 100 ccm $7^3/_5$ g Silbersalz. Man kann übrigens noch mit Leichtigkeit Zehntelprocente ablesen.

Bürette und Jodkaliumlösung sind im Fall des Nichtgebrauchs mit gutschliessenden Korken sorgfältig zu verstopfen. Ein halbes Liter Jodkaliumlösung reicht — je nach der Stärke der zu messenden Lösungen — hin für 30 bis 50 Proben.

Stärkelösung fertigt man am besten Vorrath und setzt 3 Tropfen Carbolsäure zu 100 ccm zur Haltbarkeit hinzu. Die Flüssigkeit muss jedoch beim Gebrauch abgekühlt sein.

Bei Gegenwart von Kupfersalzen, Quecksilbersalzen und Fixirnatron, Fälle, die sich in der photographischen Praxis (den letzten ausgenommen) selten ereignen, ist diese Probe nicht anwendbar.

2. Volhard's Methode[12]) mittels Rhodanammonium. Man löst 6 g Rhodanammonium in 1 l Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 10 g Silbernitrat in 1 l Wasser. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 10 ccm Silberlösung und setzt 1 ccm einer Lösung von 5 Theilen schwefelsaurem Eisenoxyd in 100 Theilen Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodanammonium tief roth, ist aber Silbersalz zugegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man lässt nun tropfenweise die Rhodanlösung zufliessen, so lange, bis die anfangs entstehende rothe Farbe beim Umschütteln stehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 l und erhält so eine Lösung, von welcher 1 ccm = 1 g Silbernitrat in 100 ccm Flüssigkeit entspricht.

Diese Methode eignet sich sowohl für saure als neutrale Silberbäder und besitzt allgemeine Anwendbarkeit.

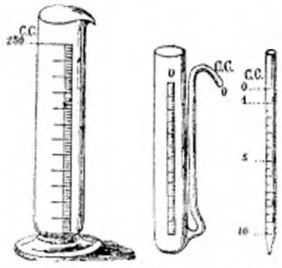


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.
Titrir-Vorrichtungen.

3. Titrir-Methode nach Gay-Lussac. Eine Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalt wird zu einer Silberlösung getröpfelt (oder umgekehrt) bis kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

Um den Moment genau zu bemerken, in welchem das Kochsalz (Chlornatrium) alles Silbernitrat zersetzt hat, setzt man einen sog. „Indicator" zu, der durch auffallende Farbenänderung das Ende der Reaction anzeigt; hierzu dient Kaliumchromat, welches mit der geringsten Menge überschüssigen Silbernitrates eine starke Rothfärbung (chromsaures Silber) gibt.

Diese Methode ist jedoch nur für neutrale Bäder anwendbar und besitzt nicht die allgemeine Verwendbarkeit der Vogel'schen Methode.

Man gibt 17,19 g chemisch reines Chlornatrium in einen Liter-Kolben (Fig. 7) und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Liter-Marke. 20 ccm dieser Lösung zerlegen genau 1,00 g Silbernitrat. — Vor dem Gebrauche misst man mittels einer Saugpipette (Fig. 9) 20 ccm ab, fügt einige Tropfen Kaliumchromat-Lösung hinzu und tröpfelt (unter Schütteln) die in einer Tropf-Bürette (Fig. 8) befindliche Silberlösung hinzu, bis eine bleibende Rothfärbung entsteht. Man liest dann an der Bürette die verbrauchten Cubikcentimer der Silberlösung ab; in derselben ist 1 g Silbernitrat enthalten.

---

12) Dingler, Polytechn. Journ. 1875. Phot. Corresp. 1875. S. 250. Vogel, Lehrb. der Phot. 1879. S. 366.

Eine andere Form der Tropfbürette ist Fig. 10[13]).

Hockin gab diesem Apparate die Form einer Spritze (Fig. 11), mittels welcher die Kochsalznormallösung in das Silberbad gespritzt wurde; die Theilung liess die gelösten Grane Silbernitrat pro Unze ablesen[14]).

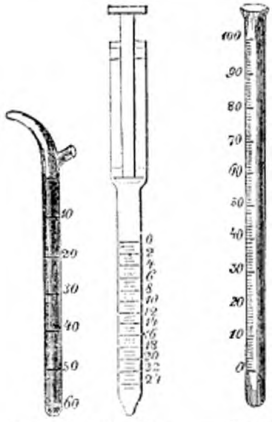


Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.
Titrir-Vorrichtungen.

Die Silberbadwaage von Horne und Thornthwaite war eine graduirte von 0 bis 100 getheilte Röhre (Fig. 12). Sie gebrauchten eine Normallösung von 84¼ Grän reines Chlornatrium in 20 Unzen (engl.) Wasser. Beim Gebrauche füllt man die Röhre mit dem Silberbade bis 0 und fügt die Kochsalzlösung nach und nach zu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht[15]). Genauer ist diese Probe, wenn man Kaliumchromat als Indicator benutzt. Die Zahlen zeigen die Anzahl der Gräne Silbernitrat pro Unze Silberbad an.

4. Krüger[16]) untersucht den Gehalt der Silberbäder mittels metallischen Kupfers. Er stellt einen gewogenen Kupferstreifen in das Silberbad (z. B. 100 Gran), wonach sich Silber niederschlägt und Kupfer auflöst; der Kupferstreifen wird abgewischt, getrocknet und gewogen. 1 Theil aufgelöstes Kupfer entspricht 3 $^2/_5$ Theilen Silber oder 5 $^1/_2$ Theilen Silbernitrat. Der Process geht nach der Gleichung: $Cu + 2\,AgNO_3 = Cu\,(NO_3)_2 + 2\,Ag$ vor sich.

Die Methode ist nicht so genau, wie jene von Vogel oder Volhard.

13) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 169. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43.
14) Ebendaselbst.
15) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 168. Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 43
16) Phot. Corresp. 1870. S. 73.

DREIZEHNTES CAPITEL.

SENSIBILISIREN, TROCKNEN UND AUFBEWAHREN DER EMPFINDLICHEN PAPIERE.

I. Sensibilisiren des Albumin-Papieres.

Um das Papier empfindlich zu machen, lässt man es mit der Albuminschichte nach unten auf dem Silberbade (s. S. 77) schwimmen.

Dies geschieht bei gelbem oder grünem Lichte, welches viel heller sein kann, als bei dem viel lichtempfindlicheren negativen Verfahren.

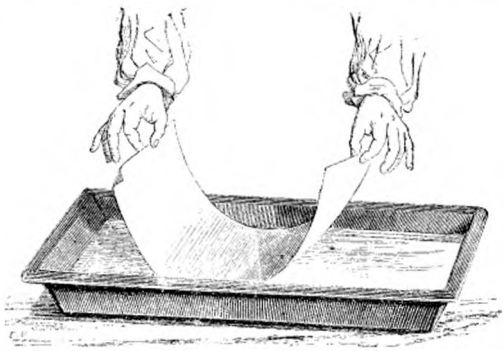


Fig. 13. Silbern des Papieres.

Das Positiv-Silberbad wird in eine sorgfältig gereinigte Porzellanschale, ungefähr 1 cm hoch, gegossen und das Papier, wie in Fig. 13 angezeigt ist, aufgelegt, indem man es an den Rändern oder an den Ecken fasst, nach unten biegt und auf das Silberbad legt, wobei man die Mitte zuerst und dann die Enden allmälig herabsenkt. Um sich nicht allzusehr die Finger zu beschmutzen und auch die Flecke zu vermeiden, welche durch Berührung der Hängeklammern entstehen würden, ist es gut, wenn man eine Ecke des Blattes aufbiegt. Dadurch bleibt

diese Ecke des Papiers von der Silberlösung unberührt und man kann dasselbe dabei anfassen.

Da in der Regel einzelne Luftbläschen an der Schichte hängen bleiben, welche beseitigt werden müssen, so hebt man das Papier an

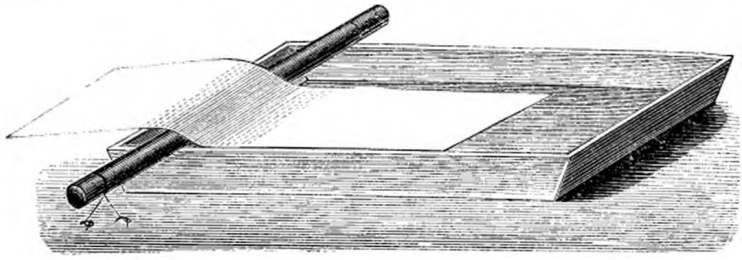


Fig. 14. Abstreifen des gesilberten Papieres.

einer Ecke langsam auf, sieht nach und entfernt etwa vorhandene Luftbläschen durch Auf- und Niedersenken oder Berühren mit einem Hornspatel. Auf die Rückseite des Papieres darf kein Silberbad kommen.

Das Albumin-Papier bleibt ungefähr 1—5 Minuten auf dem Silberbade. — H. W. Vogel silbert im Sommer 1 Minute, im Winter $1^1/_2$ Minuten; Liesegang lässt einfach albuminirtes Papier 3 Minuten, doppelt albuminirtes 5 Minuten lang schwimmen. Bei zu langem Schwimmen auf dem Silberbade dringen die Chemikalien zu tief in die Schichte ein und dann entsteht das Bild mehr im Innern, was dessen Brillanz abträglich ist. Bei feuchtem Wetter kann die Schwimmdauer abgekürzt werden, während sehr trockene Papiere die Flüssigkeit schwieriger annehmen.

Fig. 15. Pincette.

Das sensibilisirte Papier wird langsam vom Silberbade abgehoben, damit möglichst wenig davon mechanisch hängen

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Klammern zum Aufhängen des Papieres.

bleibt. Man kann an der einen Seite der Tasse ein Glaslineal auflegen und das Papier darüber ziehen, damit der Ueberschuss der Flüssigkeit abgestreift wird, oder einen Glasstab nach Fig. 14 anbringen, dessen Enden mit Schnüren umschlungen und an der Tischplatte angeheftet sind. Dadurch wird der Verlust an Silberbad durch

Abtropfen von den zum Trocknen aufgehängten Papieren erheblich vermindert.

Man kann hierbei Horn- oder Buchsbaum-Pincetten von der in Fig. 15 abgebildeten Form verwenden.

Die Klammern, um Papier aufzuhängen, bestehen aus zwei, durch einen Kautschukstreifen zusammengehaltenen Holzstückchen (Fig. 16). Wenn sie schwere Papierblätter tragen sollen, nimmt man statt des Kautschuks eine Feder und dann zeigen die Klammern das Aussehen von Fig. 17, 18 oder 19.

Die sensibilisirten Papiere werden mittels dieser Klammern auf Schnüren aufgehängt. Kleine Papiere kann man nur an einer Ecke aufhängen (Fig. 20), besser ist es jedoch (namentlich bei grösserem

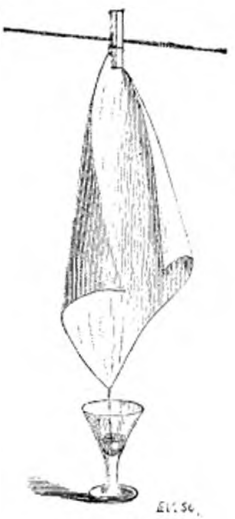


Fig. 20.

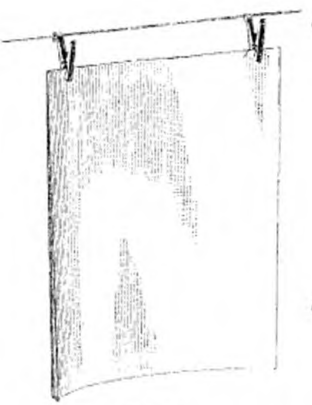


Fig. 21.

Fig. 22.

Aufhängen des gesilberten Papieres.

Formate) das Papier an zwei Ecken zu befestigen (Fig. 21), weil es nicht so leicht ausreisst und beim Trocknen sich nicht so sehr rollt[1]), oder man spannt das Papier mittels einer Draht-Feder nach Fig. 22.

Um das abtropfende Silberbad nicht zu verlieren, stellt man unter den Bogen ein Gläschen oder eine Steingutschale. An die Abtropfecke drückt man ein Stückchen Fliess-Papier, welches das Abtröpfeln erleichtert.

Das Papier trocknet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Es soll stets völlig trocken sein, bevor man es verwendet; nasse Stellen bewirken das Entstehen brauner Flecken am Negativ, welche es verderben.

1) Man kann das oberflächlich trocken gewordene Papier an zwei entgegengesetzten Seiten (mit der Albuminschicht nach aussen) zusammenbiegen und in einem entzweigeschnittenen cylinderartigen Holzstück einklemmen; es trocknet dann ohne zu rollen. Haynes gab eine solche Vorrichtung an (mit Figur: Phot. News. 1884. S. 368).

Bei kalter Witterung langsam getrocknetes Papier zeigt oft eine todte Oberfläche; günstig wirkt unter diesen Umständen Erwärmen des Locales oder man erwärmt eine eiserne Platte mit Gasflammen und stellt diese Wärmevorrichtung unter die Papiere[2]).

II. Aufbewahrung des sensibilisirten Papieres. — Herstellung von Dauerpapier.

Das auf dem gewöhnlichen neutralen Silberbade sensibilisirte Albumin-Papier hält sich nur kurze Zeit weiss und soll am selben Tage verwendet werden. Im Winter halten sich gute Papiersorten 2—3 Tage, im Sommer aber noch kürzer. Sie fangen dann an gelblich zu werden, später werden sie braun.

Die vergilbten gesilberten Albumin-Papiere verlieren nach dem Fixiren die gelbliche Färbung, wenn das Vergilben noch nicht weit vorgeschritten war, stärker vergilbte Papiere behalten aber einen röthlichgelben Ton und sind unverwendbar.

Unter gewissen Umständen hält sich das sensibilisirte Albumin-Papier länger weiss und man kennt mehrere Methoden des Aufbewahrens:

1. Mittels sodahältigem Papier. Wie bereits Leyendecker 1871 angegeben hatte (s. S. 16) hält sich gesilbertes Papier mehrere Tage weiss, wenn man es zwischen Fliess-Papier legt, das mit einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron (1 : 20) oder Soda getränkt und dann getrocknet wurde. Zwischen Lagen (Mappen) von diesem Papier kann man das gesilberte Papier aufbewahren bis man es gebraucht.

Man kann auch hinter das gesilberte Papier im Copirrahmen Fliess-Papier legen, welches mit kohlensaurem Natron getränkt ist[3]).

2. Auch Wachsleinwand oder Wachs-Papier[4]) oder völlig im Lichte geschwärzte gesilberte Albumin-Papiere (C. Wrabetz) wirken auf die Haltbarkeit des sensibilisirten Papieres günstig; wahrscheinlich durch Abhaltung der Feuchtigkeit.

3. Aufbewahrung in luftdichten Büchsen.

In gut verschlossenen Büchsen hält sich das gesilberte Papier besser als an freier Luft[5]). Noch viel besser hält es sich in verschlossenen Gefässen mit völlig getrockneter Luft. Dies gab zur Con-

3) Webster, Phot. Archiv. 1874. S. 27. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 20. H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 362.

4) Grasshoff, Phot. Archiv. 1871. S. 184.

5) Nach Fleury-Hermagis soll etwas Citronenöl (auf Baumwolle) das in einer luftdicht schliessenden Büchse befindliche gesilberte Albumin-Papier conserviren (Phot. Corresp. 1876. S. 56.)

2) Heigway, Phot. Archiv. 1882. S. 25; aus Brit. Journ. of Phot.

struction von Trockenbüchsen Veranlassung. Es wird in völlig genau schliessenden Büchsen (aus Zinkblech) Chlorcalcium oder eine andere die Feuchtigkeit anziehende Substanz gebracht und darin das gesilberte Papier aufbewahrt. Fig. 23 zeigt die Trockenbüchse von Davanne und Girard[6]).

Am Boden der Büchse befindet sich eine Porcellanschale mit viel trockenem Chlorcalcium. In der Mitte der Büchse befindet sich ein Rand, der ein Metallnetz trägt, auf welchem die Papiere liegen. Das Chlorcalcium erhält die Luft vollkommen trocken.

Für reisende Photographen können wir die Cylinderbüchse von Marion (Fig. 24) empfehlen. Sie besteht aus einem Zinkcylinder (*AB*) mit Deckel, worin sich ein Drahtnetzcylinder (*DE*) mit Chlorcalcium befindet. Um den Trockencylinder (*DE*) wickelt man zuerst ein Blatt Lösch-Papier und dann die empfindlichen Papiere. Nun wird der Deckel aufgesetzt und schliesslich, um den Verschluss noch vollständiger zu machen, ein platter Kautschukring, *C*, um die Fuge des Deckels gelegt.

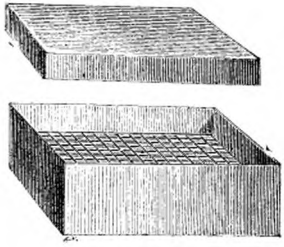


Fig. 23.
Apparat zum Aufbewahren der empfindlichen Papiere.

Fig. 24.
Cylinderbüchse von Marion.

Damit das Chlorür keine Feuchtigkeit anziehe, muss man den Deckel rasch öffnen und schliessen; wenn es aber feucht geworden ist, trockne man dasselbe in einem mässig warmen Ofen, weil eine zu grosse Hitze dem Drahtnetze des Cylinders schaden würde.

Durch den Kautschukring ist der Verschluss dieses Apparates besser als bei der oben erwähnten viereckigen Büchse; deshalb pflegt sich das empfindliche Papier ein Jahr, und länger darin zu halten.

Beschickt man die Trockenbüchse mit gebranntem Kalk, so hat man darauf zu sehen, dass die feinen Kalktheilchen sich nicht zwischen den Papieren verbreiten[7]).

Die gesilberten Albumin-Papiere halten sich in der völlig trockenen Luft wohl sehr lange. Die Schichte wird aber durch das starke Austrocknen hornartig, es copirt

6) Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 130. Traité de Phot. 1880. S. 242.
7) Spiller, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 189.

langsam, gibt keine kräftigen Bilder und tont schlecht im Goldbade. Ist dieser Fall eingetreten, so legt man das Papier vor der Verwendung eine Stunde an einen feuchten Ort oder setzt es durch einige Minuten warmen Wasserdämpfen aus[8]).

III. Herstellung von haltbarem gesilberten Albumin-Papier (Dauer-Papier).

In mehrfacher Hinsicht erscheint die Verwendung haltbarer gesilberter Albumin-Papiere besonders für kleinere Ateliers von Vortheil, weil die Arbeit des Copirens durch das tägliche frische Sensibilisiren von Papier keine Verzögerung erleidet und etwaiger Ueberschuss an empfindlichen Papier nicht verdirbt. Für dichte Matrizen, welche langsam (mehrere Tage) copiren, bringen „Dauer-Papiere" wesentlichen Nutzen.

Das gesilberte Albumin-Papier vergilbt in wenigen Tagen infolge der Einwirkung des überschüssigen Silbernitrates auf die organische Substanz des Papieres. Wird der Silbernitratüberschuss durch Waschen entfernt, so wird die Selbstzersetzung des Papieres im Dunkeln wesentlich verringert. Darauf beruht die Herstellung der gewaschenen sensibilisirten Papiere; diese müssen mit einem Sensibilisator, z. B. salpetrigsaurem Kali, Ammoniak etc. zusammengebracht werden, damit sie kräftige Copien liefern. Andererseits wirkt der Zusatz von gewissen Säuren (s. S. 79) oder anderen Substanzen (s. S. 80) zum Silberbade verzögernd auf die Bräunung der Papiere, welche dann (ohne dass man das Silbersalz auszuwaschen braucht) längere Zeit haltbar sind.

Ohne Zweifel wäre die Verwendung der „Dauer-Papiere" schon allgemein in die Praxis übergegangen, wenn immer die Brillanz und der Farbenton nach dem Vergolden ebenso sicher, wie mit gewöhnlichem gesilberten Albumin-Papier zu erreichen wäre. Die „Dauer-Papiere" gewinnen jedoch allmälig an Verbreitung.

1. Gewaschenes gesilbertes Albumin-Papier mit salpetrigsaurem Kali. Diese von Abney vorgeschlagene Methode[9]) besteht in folgendem: Das auf einem normalen Silberbade sensibilisirte Papier bringt man der Reihe nach in 3 Tassen mit destillirtem Wasser. Das Papier wird dann aufgehängt bis es abgetropft ist und dann mit der Rückseite auf einem Bade von 1 Theil salpetrigsaurem Kali in 20 Theilen Wasser schwimmen gelassen und getrocknet. Man rollt das Papier mit der Eiweissschichte nach aussen auf einen Holzstab und legt schliesslich ein Schutzblatt von Fliess-Papier, getränkt mit salpetrigsaurem Kali.

8) Mende, Phot. Archiv. 1860. S. 51. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 205. Spiller, Moniteur de la Phot. 1879. No. 7. Bullet. Assoc. de Phot. Bd. 6, S. 30.

9) Robinson und Abney, The art and practice of silver printing. 1881. S. 34. Pizzighelli, Handb. d. Phot. 1886. S. 345.

herum. Das Papier wird in der auf S. 93, Fig. 24, beschrieben Zinkbüchse aufbewahrt (ohne Anwendung von Chlorcalcium). Kräftige Negative geben auf diesem Papiere die schönsten Bilder, bei weniger kräftigen empfiehlt sich zur Vermehrung der Brillanz Räuchern mit Ammoniak.

2. Ausgewaschenes gesilbertes Albumin-Papier (s. S. 16). Man macht das Papier wie gewöhnlich auf einem Silberbade empfindlich, und wäscht es in destillirtem Wasser 3—4 mal aus. Hierauf wird es getrocknet; es hält sicht Monate lang brauchbar muss aber, ehe es zum Copiren verwendet wird, mit Ammoniak geräuchert werden, welches als Sensibilisator dient. Je kräftiger man die Pressbauschen räuchert, desto brillanter fallen die Copien aus. Ausser der langen Haltbarkeit haben die gewaschenen Papiere den Vortheil, dass man den Vergoldungsprocess mehrere Tage hinausschieben kann, ohne einen Nachtheil befürchten zu müssen[10]). Als Goldbad empfiehlt Haugk: 0,24 g Goldsalz (Chlorgoldnatrium), 0,24 g weisse Magnesia, 300—360 g Wasser.

3. Papier mit Citronensäure, Weinsäure etc. Ein Gehalt des gesilberten Papieres an Citronensäure, Weinsäure und anderen Säuren macht es haltbarer. Am gebräuchlichsten ist ein Zusatz von Citronensäure[11]) nach Ost (s. S. 15). Man löst 1 Theil Silbernitrat, 12 Theile Wasser, 1 Theil Citronensäure und 1 Theil Alkohol. Die Flüssigkeit trübt sich meistens durch Ausscheidung von schwer löslichem citronensaurem Silber und soll filtrirt werden[12]). Darauf gesilbertes Albumin-Papier hält sich 3—4 Wochen lang. Weinsäure[13]), Oxalsäure[14]) wirken ähnlich.

---

10) Haugk, Repetitorium der practischen Phot. 1875. S. 59. Er bemerkt, dass dieser Process sich nur für Papiere eignet, deren Albuminschicht etwas hornartig geworden ist. Frisch albuminirtes Papier legt Haugk 6—8 Stunden auf einen geheizten Ofen, ohne es zu versengen. Vergl. ferner: Phot. Archiv. 1870. S. 18 u. 286; 1871. S. 31, 61, 322 u. 343. Deutsche Phot. Zeitung. 1884. S. 192. Phot. Corresp. Bd. 11, S. 134.

11) Bereits Ponting gab 1863 an, dass ein Zusatz von 0,1 Proc. Citronensäure zum Positivsilberbad das freiwillige Gelbwerden der gesilberten Papiere hindert (Ponting, Phot. Schwierigkeiten. 1863. S. 52).

12) Man kann auch durch Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure den Niederschlag des citronensauren Silbers auflösen wie z. B. Kleffel, Handbuch der Phot. 1880 und Blanchard, Phot. Mitth. 1879. Bd. 15, S. 318, empfehlen. Die Papiere vergolden sich aber dann schwer.

13) Carey Lea löste 1 Theil Weinsäure, 24 Theile Silbernitrat und 200 Theile Wasser (Phot. Archiv. 1871. S. 194).

14) Newton lässt das gesilberte noch feuchte Papier mit der Rückseite auf einer 1 proc. Oxalsäurelösung schwimmen und trocknet es dann (Phot. Archiv. 1872. S. 210).

Auch Mischungen von Weinsäure und Citronensäure wurden empfohlen[15]).

Da die Papiere, welche auf einem mit Citronensäure gemischten Silbernitratbade gesilbert sind, ziemlich schlecht und langsam sich vergolden, so empfahl G. Willis[16]) eine geringe Aenderung der Methode, welche günstigere Resultate gibt. Das Albumin-Papier wird auf einem Silberbade 1 : 10 gesilbert, zum Trocknen aufgehängt bis es oberflächlich trocken ist; dann trocknet man die Ränder mit Lösch-Papier ab und lässt es mit der Rückseite (nicht albuminirte Seite) 10 Secunden lang auf Citronensäure-Lösung (1 : 15) schwimmen; dann trocknet man. Es hält sich 2—3 Monate lang. Man kann auch die trockenen Papiere auf der Rückseite mit einem Schwamm mit Citronensäure bestreichen. Solches Papier copirt gut und vergoldet sich weniger schwierig.

Nach D. Stolze[17]) silbert man 4 Minuten lang auf einem Silberbade 1 : 10, zieht über einen Glasstab, legt das Papier mit der Rückseite auf citronensaures Kali 1 : 30 (4 Min.), taucht einige Minuten in reines Wasser und trocknet. (Mit Rhodangoldbad.)

Oder man lässt das noch feuchte, frisch gesilberte Papier auf einer Lösung von 30 Theilen Gummiarabic, 1000 Theilen Wasser, 20 g Citronensäure, 20 Theilen Weinsäure und 20 Theilen Salzsäure mit der Rückseite durch 5 Min. schwimmen[18]). — Nach Newton soll ein ebenso angewendetes Bad von verdünnter Salzsäure (2 proc.) allein, haltbarer Copir-Papier liefern, und hierzu eine Mischung von Chlorgoldlösung mit Brechweinstein als Tonbad dienen[19]).

Es ist sehr zu empfehlen, das citronensaure Dauer-Papier vor dem Copiren mit Ammoniak zu räuchern, worauf es rascher copirt und sich besser vergoldet. Immerhin bietet das Tonen dieser Copien im Goldbade mehr Schwierigkeiten als bei gewöhnlichen (auf neutralen Bädern gesilberten) Papieren. Man muss die Papiere zuvor gut mit Wasser waschen und starke alkalische Goldbäder benutzen.

Das Goldbad mit Borax (s. u.), jenes mit Chlorkalk nach Grasshoff (s. u.) und andere Goldbäder sind für solches Papier brauchbar.

Liesegang[20]) empfiehlt citronensaures Silber-Papier nach dem Copiren gut zu waschen und in das letzte Waschwasser ungefähr 5 Proc. Kochsalz zu geben. Als Goldbad dient: A. 1 Theil Chlorgold in 1000 Theilen Wasser; B. 10 Theile Borax, 40 Theilen wolfromsaurem Natron, 1000 Theile Wasser. Drei Stunden vor dem Gebrauch mischt man A. und B. zu gleichen Theilen.

15) Nach Haugk löst man $^1/_2$ Theil Weinsäure, 1 Theil Citronensäure, 3 Theile Silbernitrat und 32 Theile Wasser (Phot. Archiv. 1873. S. 221.

16) Phot. Mitth. Bd. 16, S. 135.

17) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 12. Yearbook of Photogr. for 1886. S. 200.

18) Phot. Times. 1884. S. 241.

19) Phot. Corresp. 1875. S. 38.

20) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 51.

VIERZEHNTES CAPITEL.

RÄUCHERN MIT AMMONIAK.

Wenn man trockenes gesilbertes Albumin-Papier durch einige Minuten den Dämpfen von Ammoniak aussetzt, so wird dieses absorbirt und bewirkt, dass das Papier rascher und brillanter copirt und die Abdrücke leichter im Goldbade tonen.

Diese Operation ist nicht nothwendig und wird nicht häufig in der photographischen Praxis angewendet, da Albumin-Papier, welches mit starken (10 bis 12 proc.) Silberbädern sensibilisirt wurde, auch ohne diese Operation schöne Copien gibt. Wenn auch das Räuchern nicht für jedes Negativ vortheilhaft sein mag (weil es sehr kräftige Copien liefert), so trägt es doch in den meisten Fällen zur Schönheit des Abdruckes bei. Die Ammoniakräucherung ist besonders in Ammerika gebräuchlich.

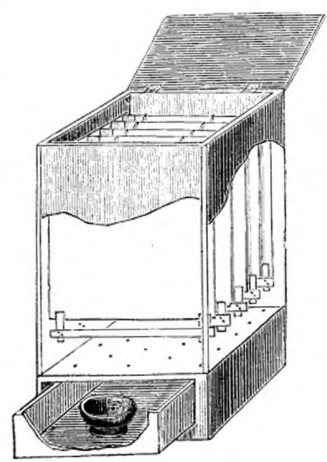


Fig. 25.
Kasten zum Räuchern mit Ammoniak.

Wendet man silberarme „sparsame Silberbäder“ oder gewaschenes sensibilisirtes Albumin-Papier an, so wirkt die Ammoniakräucherung stets sehr günstig, da ohne dieselbe die Abdrücke grau werden und die Schwärzen im Lichte sich nicht „metallisiren“, während sie nach dem Räuchern sehr brillante Drucke geben.

1. Räucherkasten. Man bedient sich einer Holzkiste mit gut schliessendem Deckel (Fig. 25). Etwa 15 cm über dem Boden befestigt

man ein durchlöchertes Brett; darunter befindet sich eine Schublade, welche eine Porcellanschale enthält. In diese giesst man flüssiges Ammoniak (Salmiakgeist) oder legt Stückchen von kohlensaurem Ammoniak, welches ähnlich wirkt, aber den Vortheil hat, trockene Ammoniakdämpfe zu entwickeln [1]). Das Papier muss vor dem Räuchern ganz trocken sein; in diesem Zustande rollt es sich gerne zusammen, deshalb hängt man an das untere Ende ein leichtes Holzstäbchen, das an zwei Holzklammern festgestiftet ist (Fig. 26). Oben in dem Kasten sind mehrere Querleisten befestigt, vielleicht 8 cm von einander entfernt, an denen man die Papiere befestigt [1]). Das völlig trockene gesilberte Papier wird durch ungefähr 5 Minuten in dem geschlossenen Kasten mit Ammoniak geräuchert. Ist das Albumin-Papier auf einem sauren Silberbade sensibilisirt, so kann man durch längere Zeit einwirken lassen (10 Minuten).

Das gesilberte Albumin-Papier muss so lange den Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden, dass es beim Copiren einen reichen Purpurton annimmt; sieht das Bild im Copirrahmen roth oder chokoladebraun aus, so ist es den Ammoniakdämpfen nicht lange genug ausgesetzt gewesen [2]).

Fig. 26. Holzklammern.

Das mit Ammoniak geräucherte Papier hält sich nicht lange und wird rascher gelb; es muss bald verwendet werden.

2. Räuchern mit ammoniakalischen Einlagen im Copirrahmen.

Statt die Papiere vorher zu räuchern benutzt H. W. Vogel Räucherung im Copirrahmen [3]). Er legt hinter die zu räuchernden Papiere flache Tuchsäcke, die ähnlich einem Bettsack construirt sind, d. h. in der Mitte der Fläche eine Oeffnung haben. In diese Säcke streut man frisches gepulvertes kohlensaures Ammoniak, vertheilt dieses gleichmässig und schliesst und belichtet die Rahmen wie gewöhnlich.

---

1) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 23. Pizzighelli, Eder's Jahrbuch für Phot. 1887. S. 198. Hearn übergiesst das kohlensaure Ammoniak mit etwas Salmiakgeist (The practical printer 1878. S 36).

2) Die Dauer der Räucherung ist sehr wichtig, denn ein Zuviel bewirkt gerade das Gegentheil der erwähnten guten Eigenschaften. Das getrocknete gesilberte Albumin-Papier darf den Dämpfen des flüssigen Ammoniaks, wie sie sich in offenen Gefässen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von 17 Grad C. von selbst entwickeln, in einer Entfernung von circa 3 Zoll nicht länger als höchstens einige Minuten ausgesetzt werden, sonst beginnt die Zersetzung des Silberalbuminates auch im Dunklen. (Schnauss. Phot. Archiv. 1869. S. 347.)

3) Vogel, Lehrb. der Phot 1878. S. 397.

FÜNFZEHNTES CAPITEL.

DAS COPIREN.

I. Das Copir-Atelier.

Zum Copir-Atelier kann ein Glashaus dienen, ähnlich wie wir es im I. Bande dieses Werkes für Negativaufnahmen beschrieben haben; die Dimensionen richten sich hauptsächlich nach speciellen Bedürfnissen. Es soll dafür gesorgt sein, dass die Rahmen nicht nur an der Seite einer verticalen Glaswand aufgestellt werden können, sondern es soll auch möglich sein, die horizontal liegenden Copirrahmen dem Lichte auszusetzen. Man kann ein breites Fenster sehr gut zum Copiren einrichten, wenn man eine Glaswand AC (Fig. 27) schräge nach aussen zu befestigt und einen Tisch derartig anbringt, dass die auf einem Rollbrett LBC befindlichen Copirrahmen EF hinausgeschoben werden können. MN stellt den Fussboden dar (Fig. 27). Für viele Zwecke ist der Zutritt von directem Sonnenlicht ins Copir-Atelier erwünscht. In diesem Falle

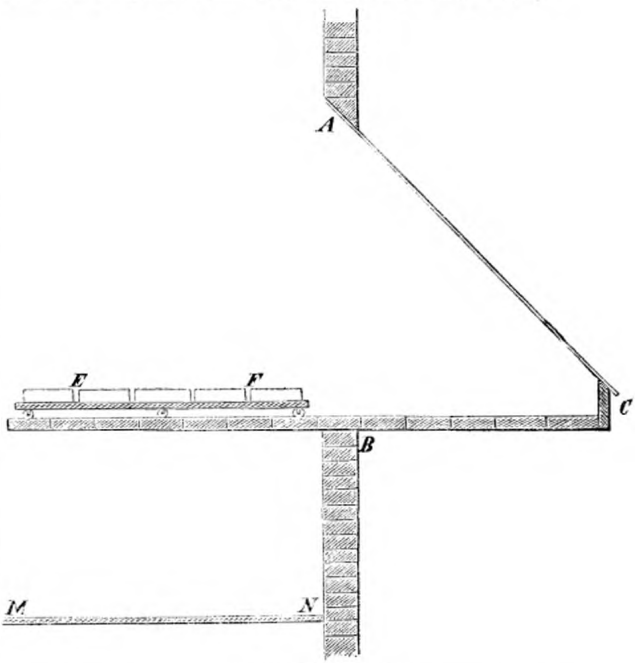


Fig. 27. Copir-Fenster.

erscheint es practisch, das Copir-Atelier so anzulegen, dass es eine Glaswand nach Osten, die andere nach Westen gerichtet hat, so dass zu jeder Stunde Sonnenlicht von einer Seite Zutritt hat. Die seitliche Glaswand soll breite Fenster besitzen, welche sich nach Innen öffnen lassen, damit das Sonnenlicht unbehindert durch Glas oder Sparren eintreten kann.

II. Der Copirrahmen.

Zum Copiren muss das Negativ (die Matrize) mit dem empfindlichen Papier in engen Contact gebracht werden, damit genaue Abdrücke erzielt werden. Hierzu dienen die sog. „Copir-Rahmen".

Der Copirrahmen ist ein einfacher Holzrahmen mit einer sehr starken Spiegelglasplatte, welche man vor dem Gebrauche von beiden Seiten tüchtig reinigen muss (Fig. 28). Auf diese Glasplatte legt man das Negativ so, dass die Bildseite, worauf das empfindliche Papier zu liegen kommt, nach oben gekehrt ist. Damit das Papier

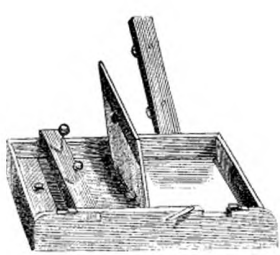


Fig. 28. Copirrahmen

Fig. 29. Copirrahmen.

überall in inniger Berührung mit der Bildfläche sei, wird ein umklappbares Brettchen und eine Einlage aus Tuch, Filz, Papier etc. durch Querstäbe mit Schrauben oder Federn darauf gepresst. Wenn man die Lichtwirkung beobachten will, nimmt man den einen Querstab weg, klappt das Brettchen um und hebt die eine Seite des Papiers auf (Fig. 39).

Statt der Holzschrauben zieht man in der Regel Federn vor (Fig. 29), welche an den Querleisten *d* befestigt werden. Bei kleineren Copirrahmen ist das Brettchen *c* zweitheilig (Fig. 29). Wenn ein solcher Copirrahmen sehr gross ist, bedient man sich eines dreifach gebrochenen Brettchens *HI* (Fig. 30), welches mittels der Leisten *A* und der Federn *a* bei *CCC* festgeklammert wird.

Die Anwendung der Copirrahmen in ihrer gewöhnlichen Form zeigt Fig. 31 bis 39, wobei eine weitere Beschreibung überflüssig ist.

Eine andere Form eines Copirrahmens ist in Fig. 32 dargestellt. Es ist ein einfacher Holzrahmen $ABCD$, an dessen Brettchen EE sich die Federn o befinden. Das Brettchen ruht auf dem Negativ und dies auf der Spiegelglastafel im Rahmen.

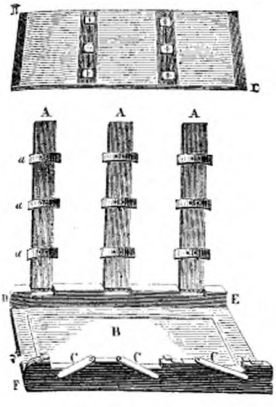


Fig. 30. Copirrahmen.

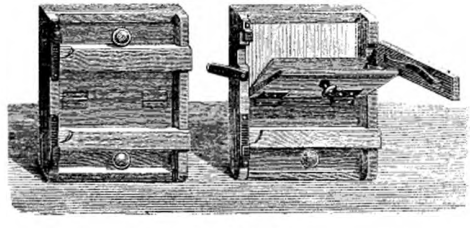


Fig. 31. Copirrahmen.

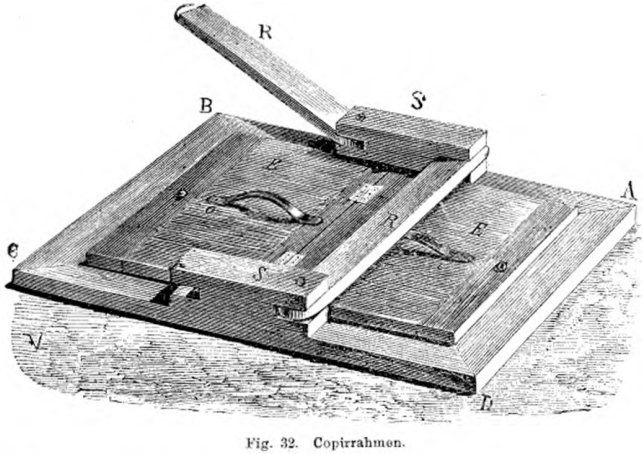


Fig. 32. Copirrahmen.

auf welchem zwei Holzstücke $S\,S$ befestigt sind, an denen sich die Schliessleisten $R\,R$ befinden.

Die sogenannten Amerikanischen Copirrahmen von der in Fig. 33 abgebildeten Form werden hauptsächlich für kleinere Platten verwendet und werden ohne Spiegelglas angewendet, indem das Negativ frei in den Rahmen eingelegt und das Papier darübergebracht wird.

Wildner gab dem Copirrahmen die Form von Fig. 35 und 36, wobei die Verwendbarkeit verschiedener Negativ-Formate mit und ohne Anwendung einer Glasplatte erzielt werden soll. Man kann das Negativ bei *ac* festklemmen, wobei man den Rahmen aufklappt und dann bei *d* wieder festklemmt[1]).

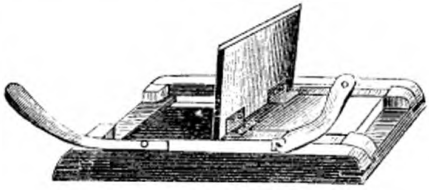


Fig. 33. Amerikanischer Copirrahmen.

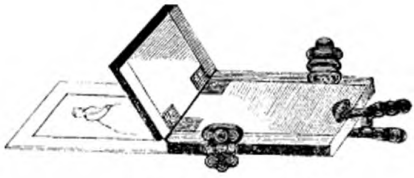


Fig. 34. Copir-Brett.

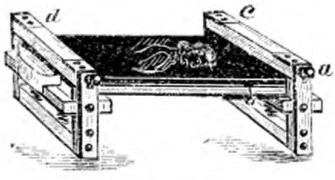


Fig. 35.

Fig. 36.

Wildner's Copirrahmen.

Sogenannte Copir-Bretter (Fig. 34), welche mit Tuch belegt und mittels Klammern an das Negativ gepresst werden, stehen weniger häufig in Verwendung.

Fig. 37. Aufstellung der Copirrahmen.

Der Copirrahmen kann entweder im Sonnenlichte oder im zerstreuten Lichte (in der Regel in schräger Lage s. Fig. 37) aufgestellt werden. Practische Photographen, welche oft eine sehr grofse Menge von Abdrücken anfertigen müssen, bringen ihre Copirrahmen auf ein Gestell, dessen Neigung sich ändern lässt (Fig. 38), damit das Licht eine Reihe von Copirrahmen senkrecht treffen kann.

1) Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1887. S. 313.

Von Zeit zu Zeit beobachtet man das Fortschreiten des Bildes, worüber ausserdem die über das Negativ vorspringenden Ränder des Papiers eine annähernde Schätzung ermöglichen. Es genügt aber nicht allein, dass im Copirrahmen das Bild hinlänglich kräftig heraustritt, sondern es muss sogar einen sehr dunklen Ton haben, d. h. übercopirt sein, weil es im Fixirungsbade viel von seiner Kraft verliert. Wann also das Bild aus dem Copirrahmen zu nehmen ist, hängt von der Art des Vergoldens und Fixirens ab und kann allein durch Uebung erlernt werden.

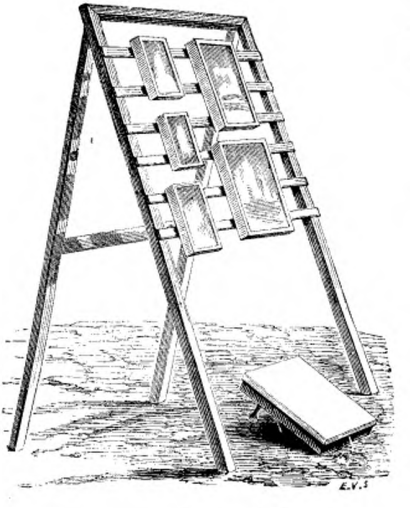


Fig. 38. Copirrahmengestell.

Fig. 39.

Will man im Copirrahmen nachsehen, so hebt man die eine Hälfte des rückwärtigen Brettchens empor und kann nun das Papier emporheben (s. Fig. 39) ohne seine Lage am Negativ zu verrücken.

Nach der Beschaffenheit des Negativs hat man zu bestimmen, ob das Copiren der Matrize im zerstreuten Licht oder im Sonnenlicht geschehen solle. Weiche harmonische Negative, wie sie geübte Photographen herzustellen pflegen, copirt man im zerstreuten Lichte meistens in einem Glassalon, sei es nun, dass man die Copirrahmen horizontal auf Tische legt und das Himmelslicht von oben wirken lässt, oder dass man die Rahmen aufrecht nächst einer Glaswand aufstellt.

Wenn die Matrize intensiv ist, zwischen Licht und Schatten grosse Contraste zeigt und in den Lichtpartien nicht durchsichtig genug ist,

copirt man am besten im Sonnenlicht. Auf diese Art werden die Details im dichteren Theil abgebildet, bevor die Schatten zu tief werden. So z. B. wird man von einem Landschaftsnegative im directen Sonnenlichte mitunter noch eine Zeichnung der Wolken im dichten Himmel erhalten, während man beim Copiren im zerstreuten Lichte nur eine weisse Fläche ohne Wolkenbild erhalten würde.

Schwache (dünne) Negative copirt man hinter mattem Glase, Milchglas[2]) oder einer gesilberten, gewaschenen Jodcollodionplatte[3]) oder hinter grünem Glase[4]); oder man überzieht die Matrize mit Mattlack (s. Band II, S. 187) oder Lack der etwas Drachenblut enthält, oder man überdeckt den Copirrahmen mit einem Deckel aus weissem Papier, wie man in Fig. 38 unten sieht.

Eine Copie, welche von einem zu dünnen Negativ hergestellt ist, gibt niemals ein schönes, warmes und dunkelfarbiges Positiv; das Bild wird trotz den Goldbädern eine matte, graue Färbung zeigen.

Bei Negativen, in welchen einige von den feineren Einzelheiten zu dicht geworden sind, kann man die Copie mittels eines Brennglases verbessern, indem man die Sonnenstrahlen (eben nicht ganz zum wahren Brennpunkt vereinigt!) über die betreffenden Stellen bringt.

Von einem zersprungenen Negativ kann man einen brauchbaren Abdruck erhalten, wenn man eine matte Glasscheibe 5 bis 6 cm über dem Copirrahmen anbringt, das Eindringen des Lichtes an den Seiten abhält und im Sonnenlichte copirt. Die störende weisse Linie des Bruches wird auf diese Weise fast verschwinden[5]).

III. Vignetten und Ovalbilder.

Will man ein Brustbild copiren, welches mit einem weissen Rande scharf begrenzt ist, so legt man eine aus schwarzem Papier geschnittene Maske zwischen Negativ und Papier (Fig. 40). Will man den Rand grau oder schwarz haben, so copirt man das Bild zuerst unter Fig. 41 fertig, deckt auf das Bild den inneren schwarzen ovalen Theil und setzt neuerdings dem Lichte aus, wobei der Rand anläuft.

---

2) Phot. Archiv. 1871. S. 224.

3) Kutscher, ebendaselbst. S. 224.

4) Bereits Lemann (Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 182) gab den Nutzen von grünem Glas in diesem Falle an. Er copirte unter diesem in der Sonne, was wohl oft den ganzen Tag in Anspruch nimmt, aber von monotonen Matrizen noch gute Abdrücke gibt.

5) Musgrave, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 155 (aus Brit. Journ. of Phot. Bd. 8, S. 376).

Um Bilder mit sanft in Weiss verlaufendem Grunde herzustellen, soll sich die Lichtwirkung auf die Mitte des Bildes beschränken. Dadurch entsteht um das Bild herum ein weisser Lichtschein, der oft von sehr angenehmer Wirkung ist, sog. Vignettenbilder. Man legt über das Negativ eine Glasplatte aus gelbem Ueberfangglas, in deren Mitte ein verlaufendes Oval in das Glas ausgeschliffen ist (Fig. 42).

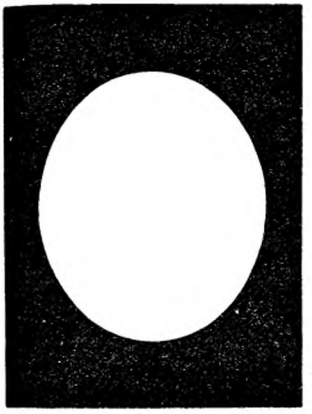


Fig. 40. Elliptisches Modell.

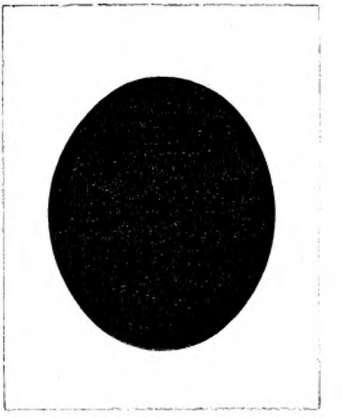


Fig. 41. Elliptisches Modell.

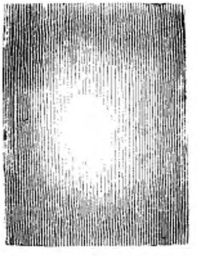


Fig. 42.

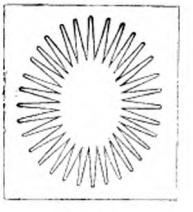


Fig. 43.
Vignetteplatten.

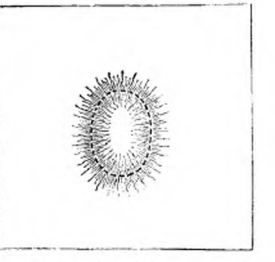


Fig. 44.

Man findet im Handel gelbe Gläser mit weissem Grunde in allen Grössen, sowie auch solche mit gelbem Grunde und weissen Rändern. Diese geben ein Bild auf schwarzem Grunde.

Statt dem gelben Glase mit verlaufendem Oval sind viele andere Vorrichtungen zum „Vignettiren“ im Gebrauch.

Man legt auf den Copirrahmen ein Oval von dickem Papier, in welches ein rundes oder ein gezähntes Oval (Fig. 43) geschnitten ist,

wobei der Rand nun so allmähligen verläuft, je weiter das Oval vom Negativ entfernt ist.

Man kann auch um den Ausschnitt daumenbreit Schwanenflaum oder ausgezupfte Baumwolle aufkleben (Fig. 44).

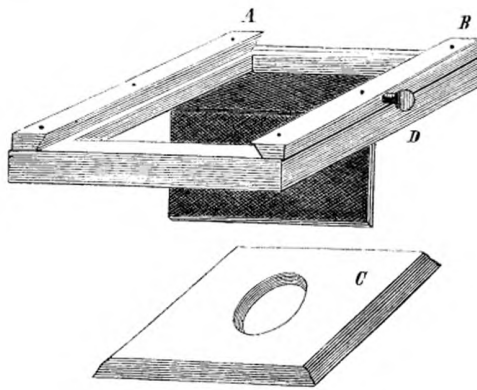


Fig. 45. Vignetten-Vorrichtung.

Nach Liesegang bringt man einen oval ausgeschnittenen Carton ungefähr 8 mm weit vom Negativ an, und klebt über den Ausschnitt feines weisses Seiden-Papier. Grosse Drucke vignettirt man mit Ovalen,

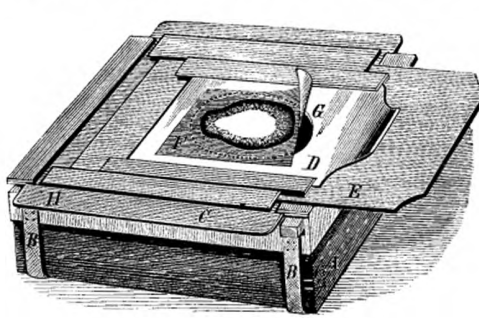


Fig. 46. Singhi's Vignettirrahmen.

welche in Bretter geschnitten sind (je nach der Grösse $^1/_2$ bis 10 cm dick). Der Ausschnitt ist nach innen weiter als nach aussen. Am Copirrahmen werden zwei Holzleisten AB (Fig. 45) befestigt, in welche die Maske C geschoben wird; C wird mit Seiden-Papier bedeckt.

Singhi's Vignettirrahmen[6]) ist in Fig. 46 dargestellt. Auf einen Copirrahmen AA wird mittelst zweier Kautschukbänder BB der ungefähr 2—3 cm starke Rahmen befestigt. Die Platte D mit dem Ausschnitte bei G ist mittels mehrerer in der Figur angedeuteten Rahmen (HC) nach rechts und links, wie oben und unten verschiebbar. Man kann somit den Vignetten-Ausschnitt leicht mit dem Negative in die richtige Lage bringen. Ueberdies kann bei F ein abgetöntes transparentes Vignettir-Papier angebracht werden.

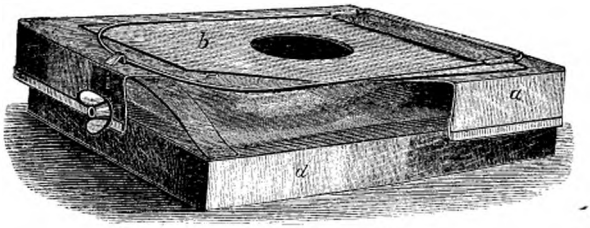


Fig. 47. The Scott-Vignetter.

Eine andere amerikanische Vignettir-Vorrichtung „The Scott-Vignetter" zeigt Fig. 47 und (in zerlegtem Zustande) Fig. 48. Es wird

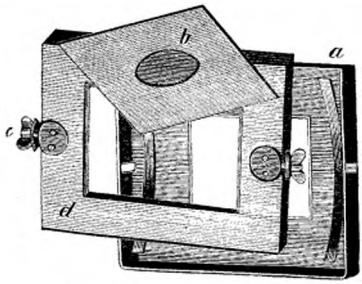


Fig. 48. The Scott-Vignetter.

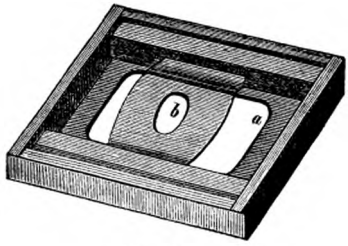


Fig. 49.

ein Blechrahmen a mittels der Schrauben c am Copirrahmen d befestigt und dadurch ein Vignettir-Oval b mehr oder weniger dem Negativ genähert; dadurch entsteht eine mehr oder weniger sanft verlaufende Abtönung. Fig. 48 zeigt den Vignettirrahmen zusammengestellt, wobei die vordere linke Ecke weggeschnitten gedacht ist, um einen Einblick ins Innere zu gewinnen.

Fig. 49 und 50 stellt einen anderen amerikanischen Vignettirer dar: Ueber den Copirrahmen werden die Vignettirmasken aus Blech gelegt

6) Wilson, Photographies. 1881. S. 230.

(für grosse Ovale *a*, für kleine *b*). Sie können in einem Rahmen in verschiedenen Stellungen (parallel oder schräg) gegen die Matrize geneigt werden, wie man besonders aus Fig. 50 ersehen kann. Je nach der Lage und Nähe derselben verläuft die Abtönung in verschiedener Weise.

Einen ähnlichen Zweck verfolgt Mc. Donald's „Metallic Vignetter" von Fig. 51, bei welchem das oval ausgeschnitte Blech *B* in den Nuthenrahmen *C* in verschiedener Lage eingeschoben werden kann. Die Vorrichtung wird mittels Schrauben *D* am Copirrahmen befestigt.

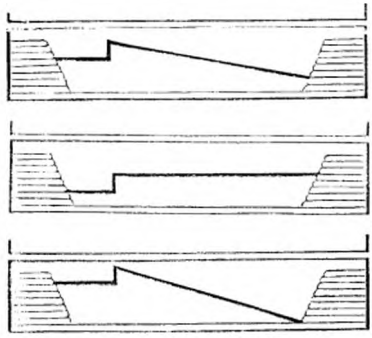


Fig. 50. Todd's Patent-Vignettirer.

Die Rahmen mit Vignettir-Vorrichtung sollen öfters gedreht werden, damit die Lichtwirkung nach allen Seiten hin gleichmässig verläuft. Man verwendet hierzu drehbare Tische[7]) etc.

Vignettirmasken können auch aus mit fettem, bedrucktem, durchscheinendem Papier[8]) (Seiden-Papier mit Vaselin) oder mit photographischen Methoden hergestellt werden.

In analoger entsprechender Weise wie die Vignetten-Bilder mit weissem Rande stellt man auch Vignetten-Bilder mit dunkel verlaufendem Rande her.

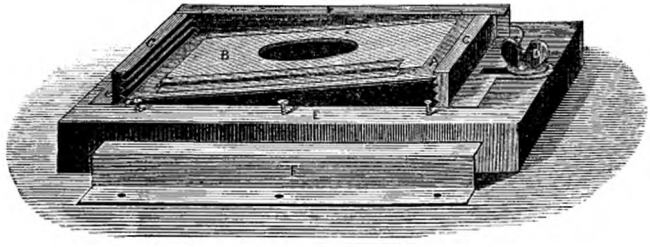


Fig. 51. McDonald's „Metallic Vignetter".

Mezzotint-Bilder mit gemilderter Schärfe, erhält man, wenn man eine dünne Gelatinefolie oder ein Glimmerblatt zwischen Negativ und Papier legt. Die Bilder werden keineswegs vollkommen unscharf, sondern besitzen noch genügende Schärfe. Solche Gelatinefolien erhält

7) Phot. Archiv. 1864. S. 244. Kleffel, Handb. d. Phot. 1880.
8) Stolze, Phot. Wochenbl. 1883. S. 92.

man, wenn man eine Glasplatte mit Ochsengalle bestreicht[9]), trocknet und eine Lösung von 75 Theilen Gelatine, 500 Theilen Wasser und 10 Theilen Glycerin aufgiesst und trocknet. Diese Art des Copirens gibt zarte Halbtöne die jedoch leicht wachsartig erscheinen. — Denselben Halbton-Effect erzielt man, wenn man zwei gleiche ganz dünne Negative übereinander legt und dann copirt[10]).

IV. Das Copiren von mehreren Negativen. Combinationsdruck.

Es kommt zuweilen vor, dass man zu einer Copie mehrere Negative gebraucht, indem man von jedem Negative nur einzelne Theile benutzt, ähnlich wie man beim Steindruck mehrere Platten auf dasselbe Blatt druckt. Arbeiten der Art erfordern grosse Accuratesse und sind oft gar nicht leicht, besonders beim Pigmentdruck (s. u.).

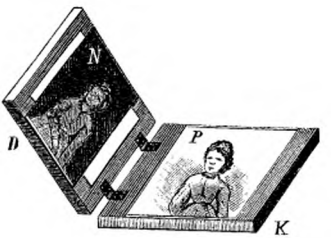


Fig. 52.

Fig. 53.

Copirrahmen für Combinationsdruck.

Man nimmt dazu einen Rahmen der einen um gute Charniere drehbaren Deckel D hat. An diesen wird das Negativ N durch Schrauben befestigt. Das Papier P befestigt man an dem untern Theil K (siehe Fig. 52). Eine andere ähnliche Vorrichtung zeigt Fig. 53.

Will man z. B. ein Porträt mit natürlichem Landschaftshintergrund copiren, so copirt man in obigem Rahmen zuerst das Porträt, indem man auf der Platte alles Uebrige zudeckt. Jetzt legt man das Landschaftsnegativ ein, bei dem es, entgegengesetzt zu dem vorigen, darauf ankommt, den Raum zu decken, den die Figur einnimmt. Zu diesem Zwecke macht man von dem gedeckten Negativ eine Copie, schneidet die Figur recht genau aus, lässt sie am Lichte schwarz werden und legt sie dann mit grosser Accuratesse auf die im Rahmen gemachte

9) Oder man reibt das Glas mit Wachs-Terpentinöl ab, giesst Rohcollodion und dann die Gelatinelösung auf.

10) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. — Wilde, Phot. Mitth. Bd. 10, S. 103.

und noch darin befindliche Copie, so dass die Figur genau gedeckt wird. Damit es sich nicht zu leicht verschiebt, befestigt man die Maske zur Sicherheit am Rande mit ein paar kleinen Gummitupfen. Man hat auch vorgeschlagen, die Rückseite derselben mit Kautschuklösung zu bestreichen. Wenn man dann den Rahmen zumacht, so bleibt die Maske an dem Landschaftsnegativ kleben.

Auf diese Weise kann man sich zwei zusammenpassende Negative herstellen[11]), mittels deren man sich ohne grosse Mühe eine Menge Copien verschaffen kann, indem man mittels des einen die Figur und mittels des andern den Hintergrund copirt. Zusammenpassen muss es immer, ohne dass man nöthig hat nachzusehen, was besonders bei Pigment-Papier wichtig ist. Die Hauptsache ist, dass man die Platten immer genau auf die richtige Stelle legt, was durch Construction des Rahmens leicht ermöglicht ist, doch müssen die betreffenden Negative gleiche Grösse haben. Ist dies nicht der Fall, so muss man sie vorher auf gleich grossen Glasplatten befestigen.

---

11) Ueber Johnston's Methode zum Eincopiren von Wolken mittels Chlorsilbercollodion, welches auf das Gelatine-Negativ aufgegossen wird, wonach das Wolkenbild eincopirt wird, vergl. Srna's Artikel in Eder's Jahrbuch für Photographie. 1887. S. 231.

SECHSZEHNTES CAPITEL.

DAS TONEN (SCHÖNEN) DER BILDER.

Wird das fertige positive Bild direct im Fixirnatron fixirt, so erhält es eine unschöne Farbe, welche zu den meisten Zwecken untauglich ist. Durch verschiedene Processe kann man den unangenehmen fuchsrothen Farbenton in angenehmes Braun bis Purpurschwarz ändern; diesen Vorgang nennt man das „Tonen“ oder „Schönen“ der Bilder. Dies geschieht gegenwärtig allgemein mittels Goldlösungen, indem das Tonen durch „Schwefelung“ der Bilder wegen der schlechteren Farbe und geringeren Haltbarkeit der Bilder aufgegeben wurde[1]).

Das Behandeln mit Platinsalzen[2]) liefert mehr grauschwarze und keine so reichen Farbentöne als Goldlösungen und greift das Bild meistens stärker an[3]).

---

1) Die Schwärzung der Copien durch allmähliche Schwefelung des Bildes geschah in den vierziger Jahren durch alte Fixirnatronbäder oder Zusatz von Silbernitrat zu Fixirnatron (vergl. S. 9); ähnlich schwärzend wirken Fixirnatronlösungen, denen man etwas Essigsäure (z. B. 100 ccm Fixirnatronlösung, 10 Tropfen Essigsäure; Fau, Kreutzer's Jahresbericht. 1856. S. 39) oder Salzsäure zusetzte. Mitunter liess man auf diese Bäder ammoniakalische Fixirnatronbäder folgen, um dem allzuraschen Vergilben der Bilder vorzubeugen.

2) De Caranza in Konstantinopel schlug (1856) zum Schönen der Chlorsilbercopien Platinchlorid vor, er benutzte 2000 ccm Wasser, 1 ccm syrupartiges Chlorplatin und 30 g Salzsäure, worin das Bild blaugrau wird. Hiernach wird es fixirt, wobei es kräftige schwarze Töne erhält.

3) K. Poupat in Paris zog das Natriumplatinchlorid vor, weil das saure Platinsalz bald die Halbtöne des Papierbildes angreift. Er benutzt es entweder allein (in einer Lösung 1 : 1000) vor dem Fixiren oder gemischt mit Fixirnatronlösung. Schönere Töne erhielt er auf Albumin-Papier, indem er das Bild zuerst mit Fixirnatron und dann mit der Mischung von Platinsalz und Fixirnatron behandelte. (La Lumière. 1856. S. 35. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1856. S. 44.)

Rhodiumchlorid färbt die Bilder fuchsbraun bis dunkelbraun. Chloridium scheint nicht zu tonen[4]).

I. Das Tonen mit Goldsalzen.

Zur Herstellung der Goldbäder benutzt man in der Regel das käufliche Chlorgold; es hat in reinem wasserfreien Zustande die Formel $AuCl_3$, jedoch enthält dasselbe stets Salzsäure, indem sich beim Auflösen von Gold in Königswasser stets Chlorwasserstoff-Goldchlorid ($AuCl_3 + HCl$) bildet, das seine Salzsäure beim Erwärmen nur schwierig abgibt. Es ist eine bräunliche zerfliessliche Masse.

Das Chlorgold bildet mit Chlorkalium, -natrium[5]), -calcium[6]), -cadmium[7]) etc. Doppelsalze, welche gut krystallisiren und sich an feuchter Luft besser halten. Es kommen Chlorgoldkalium ($AuCl_3 \cdot KCl \cdot 2H_2O$), sowie Chlorgoldnatrium ($AuCl_3 \cdot NaCl \cdot 2H_2O$) (= „Goldsalz") in den Handel[8]).

100 Theile wasserfreies Chlorgold ($AuCl_3$) enthalten so viel Gold als 136 Theile Chlorgoldkalium oder 131 Theile Chlorgoldnatrium. Der Gehalt dieser Salzmengen an metallischen Gold ist gleich 64,9 Theilen.

Damit nicht zu verwechseln ist das Sel d'or von Fordos und Gelis, welches unterschwefligsaures Goldoxydulnatron ($3Na_2S_2O_3 \cdot Au_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$) ist und zu den Schönungsbädern für Papierbilder gegenwärtig nicht mehr verwendet wird. (Es wird auch Fizeau's Salz genannt.)

Auch Goldbromid oder das gut krystallisirende Kaliumgoldbromid[9]) ist für Tonbäder gut verwendbar[10]).

Es ist nicht gleichgültig, ob das Goldbad sauer, neutral oder alkalisch ist. Die verschiedenen Zusätze beeinflussen in hohem Grade die Farbe des Bildes und den Verlauf des Schönens.

Saure Goldbäder aus käuflichem Chlorgold mit oder ohne weiteren Zusatz von Salzsäure[11]), greifen das Bild stark an (schwächen es) und geben rothe Farbentöne. Zusatz von schwächeren Säuren (z. B. (Essigsäure) zu neutralen Goldbädern macht gleichfalls den Ton röther, greift

4) Sellon, Phot. Archiv. 1864. S. 312.

5) Von Fordos eingeführt, s. S. 13.

6) Von Sutton eingeführt, s. S. 14.

7) Phot. Archiv. 1869. S. 55.

8) Das „Goldsalz" des Handels ist oft eine Mischung von Chlorgold mit Kochsalz von sehr variablem Goldgehalt.

9) E. Krüss, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 174.

10) Schnauss, Phot. Archiv. 1877. S. 89.

11) Ein starkes, saures Goldbad ist z. B. 5 g Chlorgold, 1 l Wasser, einige Tropfen Salzsäure (Davanne und Girard, Bull. Soc. franç. 1855. S. 100). Es greift die Papierbilder stark an.

aber das Bild weniger an. Die sauren Goldbäder sind die relativ haltbarsten aber wegen der unbeliebten Farbentöne am wenigsten zum Tonen von Albumin-Papier angewendet.

Neutrale Goldbäder geben vortreffliche Farbentöne und arbeiten regelmässig. Sie sind weniger haltbar als die sauren, aber haltbarer als die alkalischen Bäder. Hierher gehört eine neutrale Auflösung von Chlorgoldkalium oder -natrium, sowie mit Kreide neutralisirte Goldlösungen u. s. w.

Alkalische Goldbäder färben die Bilder mehr bläulich-violett als die neutralen Bäder. Sie sind sehr beliebt. Die Haltbarkeit ist gering, indem sie nach dem Mischen sich oft schon nach 1—2 Stunden zersetzen, indem sich Goldoxydul-Kali oder -Natron bildet. Alle durch Alkalien neutralisirten Bäder erleiden diese Aenderung. Ist jedoch kein Alkali im Ueberschuss vorhanden, so behalten sie ihre tonende Kraft viel länger, indem das gebildete Goldoxydulsalz ohne Gegenwart überschüssigen Alkalis reducirbar durch Silber bleibt; nur die Schnelligkeit der Vergoldung ist geringer, was jedoch günstig wirkt. Das Goldoxydulnatron ist aber bei Gegenwart von überschüssigem Alkali so beständig, dass es nicht mehr durch Silber reducirt wird. Daher kommt es, dass solche Bäder nicht mehr tonen, trotzdem sie noch Gold enthalten[12]).

Goldbäder mit Fixirnatron oder Rhodanammonium. Hierher gehört das unterschwefligsaure Goldoxydulnatron (Sel d'or von Fordos und Gelis). Es bildet sich in den Mischungen von Chlorgold mit Fixirnatron und ist in den vor 30 Jahren gebräuchlichen gemischten Gold- und Fixirbädern enthalten. Da hierbei leicht durch beginnende Zersetzung und Schwefelausscheidung eine „Schwefelung" der Silberbilder eintritt, welche den Keim des Vergilbens legt, so ist man von dieser Art der Vergoldung abgekommen (s. S. 23).

Hierher dürfte auch das Rhodan-Goldbad (s. Bd. II, S. 298 und S. 300 und Bd. III, S. 302 und Bd. IV, S. 117), welches sehr günstigt wirkt, einzureihen sein.

II. Normal-Goldlösungen und Goldverbrauch.

Die Lösungen werden mit gewissen Zusätzen in einer Verdünnung 1 auf 1000 bis 2000 Theile benutzt, da stärkere Lösungen zu rasch wirken und das Bild blau machen.

Man stellt in der Regel eine Vorrathslösung (Normallösung) von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldkalium in 50 Theilen Wasser dar.

12) Davanne und Girard, Phot. Archiv. 1864. S. 217. Vogel, Lehrbuch d. Chemie. 1878. S. 340.

Der Goldverbrauch für je einen Bogen Albumin-Papier ist verschieden angegeben. Nach Hughes[13]) und England[14]) kann man im alkalischen Goldbad (mit Soda) 500 Quadratzoll Bilder mit 0,06 g Chlorgold tonen.

Auf einen Bogen (45 × 57 cm) schlägen sich nach Davanne und Girard ungefähr 0,01 g metallisches Gold nieder, ausserdem bleibt eine gewisse Menge Goldlösung an dem Bogen hängen, so dass im Durchschnitte jeder Bogen 0,03 g Chlogold braucht. Alle Verluste eingerechnet muss man aber die doppelte Goldmenge (etwa 0,06 g Chlorgold) per Bogen in Arbeit nehmen. Nach Schaarwächter beträgt der Goldsalzverbrauch per Bogen nur 0,02 g (H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot.), nach Kleffel[15]) aber 0,075 g.

III. Vorschriften zur Herstellung von Tonbädern für Albumin-Papier.

1. Goldbad mit Kreide.

Man nimmt nach Davanne[16]) 1 Theil Chlorgold oder Chlogoldkalium, 1000 Theile Wasser und 4—5 g Kreide oder kohlensauren Kalk, schüttelt und benutzt das Bad 5—6 Stunden nach der Herstellung. H. W. Vogel mischt 3 ccm Chlorgoldkaliumlösung (1 : 50), 200 ccm Wasser und 1 Messerspitze voll Kreide, schüttelt tüchtig 5 Minuten und filtrirt. Liesegang[17]) empfiehlt das Bad 4 Tage reifen zu lassen, das Bad zu 1 Theil Chlorgold auf 3—4000 Theile Wasser zu verdünnen und einige Tropfen gesättigter Chlorcalciumlösung zuzusetzen[18]). Nach dem Gebrauche schüttet man das Goldbad in die Flasche mit Kreide zurück und verstärkt es vor dem neuerlichen Gebrauche mit Chlorgold oder Chlorgoldkalium. Das Bad tont leicht und schön und liefert prächtige purpurbraune Töne. (S. Dr. Heid's Artikel in Eder's Jahrbuch für Phot. für 1888.)

Statt Kreide kann auch kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) benutzt werden[19]) (s. S. 15).

---

13) Horn, Phot. Journ. 1860. Bd. 14, S. 58.

14) Phot. Archiv. 1865. S. 144.

15) Lehrbuch d. Phot. 1880. S. 289.

16) Davanne, Phot. Archiv. 1864. Davanne, Chemie photographique. S. 313. Davanne, Progres de la Phot. 1877. S. 88. Kleffel, Handb. d. Phot. 1880. S. 291. Thiry, Phot. Archiv. 1870. S. 243.

17) Liesegang, Der Silberdruck. 1884.

18) Für Kupferstichton mischt Kleffel 0,2 g Chlorgold, 1 g Chlorkalium, 1½ g kohlensauren Kalk und 300 ccm Wasser (a. a. O.).

19) Seeley, Phot. Archiv. 1886. S. 215.

2. Goldbäder mit essigsaurem Natron.

Die Tonbäder mit essigsaurem Natron haben sich eine sehr grosse Beliebtheit erworben. Man bedient sich meistens des geschmolzenen essigsauren Natrons, welches beim Schmelzen eine geringe Zersetzung erleidet und eine alkalische Reaction annimmt und deshalb bewirkt, dass die Bilder im Tonbade eine mehr violette Nuance annehmen (s. S. 113). Wird krystallisirtes essigsaures Natron verwendet, so erhält man keine bläulichen Farbentöne, sondern bräunliche, weil es häufig schwachsauer reagirt; um blauviolette oder purpurschwarze Töne zu erhalten, muss man in diesem Falle noch ein alkalisch reagirendes Salz, z. B. Soda, Borax etc., zusetzen.

Man mischt (für 5 Bogen Albumin-Papier) eine Lösung von 25 Theilen doppelt geschmolzenes essigsaures Natron in 1000 Theilen Wasser mit $^1/_2$ g Chlorgold oder 25 ccm einer Lösung von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldnatrium in 50 Theilen Wasser[20]). Erst nach einem Tage, wenn das Bad wasserklar geworden ist, wird es gebraucht und nach dem Tonen in seine Flasche filtrirt. Man kann das Bad wiederholt gebrauchen und es jedesmal mit Goldlösung verstärken. Manche empfehlen Zusatz von 4 Tropfen gesättigter Kupfervitriollösung auf $1^1/_2$ Liter des Bades (Liesegang).

Monckhoven[21]) zieht das krystallisirte essigsaure Natron wegen seiner grösseren Reinheit vor und fügt zur Erzielung einer alkalischen Reaction etwas doppeltkohlensaures Natron hinzu. Er löst 30 Theile krystallisirtes essigsaures Natron in 2 l Wasser und fügt 50 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) und 1—20 ccm einer Lösung doppeltkohlensaurem Natron (1 : 50) hinzu. 1 ccm gibt röthliche Farben mit geringer Purpurfarbe; je mehr vom kohlensauren Natron man zusetzt, desto blauer wird der Ton.

3. Goldbad mit Borax oder phosphorsaurem Natron.

Goldbäder mit Borax oder phosphorsaurem Natron[22]) geben braunviolette bis bläulich-schwarze Töne (mehr bläulich als das Goldbad mit Kreide oder essigsaurem Natron). Man löst 8 bis 20 g Borax in 1 l gewöhnlichem Wasser und fügt 15 bis 25 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) hinzu. (Phosphorsaures Natron muss mit destillirtem Wasser gelöst

20) G. Rother, Wegweiser für den Silbercopisprocess. S. 10. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 116. — Im Sommer kann das Bad mit gleichen Theilen Wasser verdünnt werden. Die Temperatur soll 15—20 Grad C. sein. (Monckhoven, Traité de Phot. 1880. S. 248).

21) Traité de Phot. 1880. S. 249.

22) Von Lyte eingeführt (s. S. 12).

werden, da es sich mit hartem Wasser trübt). Das Bad hält sich nur kurze Zeit und muss vor dem Gebrauche frisch angesetzt oder durch Zusatzt von Goldlösung verstärkt werden. Es ist sehr sicher und leicht zu handhaben und wird häufig benutzt.

4. Goldbad mit Soda.

Goldlösungen, welche mit einer geringen Menge von Soda, doppeltkohlensaurem Natron etc. vermischt sind, tonen rasch und energisch. Zuviel Alkali ist hinderlich. Man vermischt eine Lösung von 1 g Chlorgold in 2 l Wasser mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron (1 : 10) bis Lackmus-Papier nicht mehr geröthet wird (z. B. 5 bis 60 Tropfen auf 100 ccm Goldlösung). Das Bad wird verwendet, bis die gelbe Farbe verschwunden ist (nach 10 bis 15 Minuten) und hält sich nur einige Stunden lang[23]).

Das Soda-Goldbad gibt braune oder Sepiatöne, welche im Allgemeinen sonst nur schwierig zu erhalten sind.

Man badet die Abdrücke in reinem Wasser durch 5 Minuten, giesst das Wasser ab und wäscht es abermals 5 Minuten in warmem Wasser (so warm, dass es die Hand noch verträgt). Das Goldbad wird hergestellt aus $^1/_2$ l ebenso warmem Wasser, einem Stückchen Soda und $^1/_{10}$ g Chlorgold für jeden Bogen. Nach 10—20 Min. haben die Copien einen purpurbraunen Ton angenommen, welcher im Fixirnatron in einen schönen Sepiaton übergeht.

Das Tonbad hält sich nicht (die geringste Spur Fixirnatron ist sehr schädlich). Es eignet sich für frisch gesilbertes als haltbares gesilbertes Papier, welches letztere aber doppelt so viel Zeit braucht (Dumont[24]).

5. Goldbad mit Chlorkalk[25]).

Ein Chlorkalkzusatz zum Tonbad (s. S. 13) ist bei vielen Photographen in Gebrauch; seine Wirkung ist die, dass es das Bad alkalischer macht (in Folge der Gegenwart von Aetzkalk) und daher schwärzere Töne liefert. Man stellt das Chlorkalktonbad her, indem man zu dem essigsauren Natronbad 0,03 g Chlorkalktonbad gibt, schüttelt und nach drei Stunden benutzt. Das Bad gibt schwarz-violette Töne.

Grasshoff stellt das Chlorkalktonbad folgendermassen dar:

1000 g destillirtes Wasser,
10 „ essigsaures Natron, doppelt geschmolzen,
$^1/_4$ „ Chlorkalk,
1 „ Chlorgold oder Chlorgoldkalium,

werden gut geschüttelt und frühestens nach einigen Stunden (besser am nächsten Tage) einige schlechte Copien (circa 6 bis 8 Stück in Karten-

23) Liesegang, a. a. O.
24) Phot. Archiv. 1887. S. 130.
25) Nach H. W. Vogel, Lehrbuch d. Phot. 1879. S. 341.

grösse sind ausreichend) ungewässert hinein geworfen und längere Zeit (10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde) darin gelassen. Es entsteht eine starke Trübung des Bades und die Copien nehmen sonderbare Töne an. Nach Entfernung derselben färbt man gewässerte Bilder in bekannter Weise, es färbt sehr schnell in den ersten Tagen, ein Gramm Gold tont circa 11—12 Bogen leicht und sicher, doch darf man nicht zu blau färben.

Wenn die Färbung langsamer vor sich geht, kann man Gold zusetzen und zwar von einer Lösung von 1 Theil Chlorgold oder Chlorgoldkalium in 50 Theilen Wasser, pro Bogen 1 g oder 15 bis 16 Tropfen. Setzt man ab und zu, alle 4 bis 6 Tage, äusserst wenig Chlorkalk zu ($^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ g ist schon sehr viel), so gibt das Bad schwärzere Töne; man filtrirt das trübe Goldbad alle 3 bis 4 Tage. (Phot. Mittheil. VII. Jahrg., S. 150.)

Mr. Paget schreibt in den News, dass er frische Copien in dreimal gewechseltem Wasser gewaschen habe und dass solche in einem essigsauren Natronbad vortrefflich tonten, dagegen in einem Chlorkalkbad nachfolgender Zusammensetzung nicht tonen wollten: Chlorkalk $1^1/_2$ g, Chlorgold 1 g, kohlensaurer Kalk 12 g, Wasser 4800 g.

Die Tonung stellte sich aber sofort ein, als einige ungewaschene Copien in das Tonbad gelegt wurden, ging jedoch langsam vor sich.

Danach scheint salpetersaures Silber im Chlorkalktonbad nothwendig zu sein und schlägt Bovey deshalb vor, die Bilder, welche darin getont werden sollen, vorher nur in zwei Wässern zu waschen.

Daher wirft auch Grasshoff einige ungewässerte Copien in das Chlorkalktonbad.

Nach Abney[26]) tont eine vollständig gewaschene Copie innerhalb einer Viertelstunde im silberfreien Chlorkalkbad gar nicht, wird im Gegentheil gebleicht und gibt beim Fixiren fuchsige Bilder. Taucht man aber die gewaschene Copie vorher in salpetersaure Bleilösung, so tont sie rasch, aber eigenthümlich braun im Chlorkalkbad, anders als wenn Silbersalz gegenwärtig ist. Auch in einem Tonbade, das aus 3 Gran Goldchlorid und 20 Unzen Kalkwasser bestand, tonten völlig gewaschene Copien innerhalb einer Viertelstunde nicht, sondern wurden nur gebleicht. Theilweise gewaschene Bilder tonten dagegen innerhalb fünf Minuten, ebenso Bilder, die mit salpetersaurem Blei getränkt waren. Es zeigte sich, dass dieses Bad unterchlorige Säure enthielt (entstanden durch Wirkung des Chlors des Chlorgoldes auf den Kalk). Wurde zu dem Bade noch Chlorkalk gesetzt, so tonte es regelmässiger. Abney schliesst aus seinen Experimenten: 1. dass ein Metallsalz, welches das Chlor absorbirt, im Chlorkalktonbade nothwendig ist; 2. dass Chlorkalk als Verzögerer beim Tonen wirkt; 3. dass beim reinen essigsauren Natronbad (ohne Chlorkalk) freies Silbersalz nachtheilig ist.

6. Goldbad mit Rhodanammonium.

Dieses Bad gibt sehr reiche Tonabstufungen von Braun bis Violett-Schwarz. Da es die Halbtinten rascher tont als die tiefen Schatten, so gibt es mitunter recht hübsche Effecte, z. B. bei Ansichten, wo ein

26) Phot. Mitth. Bd. 9, S. 260.

kräftiger Vordergrund in braunen Tönen erscheint, die entfernten Berge dagegen bläulich. Es wurde von Meynier zuerst angegeben (s. S. 14).

Man löst 10 g Rhodanammonium in 100 Theilen Wasser auf und fügt 3 bis 5 ccm Chlorgoldlösung (1 : 50) hinzu[27]). Die Copien werden in dem Bade anfangs blass und gelblich, dann färben sie sich aber durch Braun ins Violett ins Schwarz. Der Ton ändert sich im Fixiren nicht. Man verbraucht mit diesem Bade die doppelte Menge Gold als mit anderen (H. W. Vogel). Es lässt sich nach Zusatz von Chlorgold wiederholt benutzen.

7. Goldbad mit wolframsaurem Natron.

Dieses liefert schöne rosige Purpurtöne. Man löst 20 g wolframsaures Natron in $2\frac{1}{2}$ bis 3 l kochendem Wasser und fügt 1 g Chlorgold hinzu. Sobald die Mischung kalt geworden, kann man sie verwenden. Man kann sie wiederholt verwenden, wenn man vor dem Gebrauch etwas Chlorgold und wolframsaures Natron (ohne Erwärmung) zusetzt[28]). — Ueber ein gemischtes Goldbad mit Borax und wolframsaurem Natron[29]) s. S. 96.

8. Verschiedene andere Goldbäder.

Ausser den oben angegebenen Substanzen wurden noch unzählige Vorschriften für Goldbäder gegeben, indem oft vielfache Mischungen verwendet wurden. Auch heute stehen noch solche Mischungen in Verwendung, z. B. von phosphorsaurem Natron oder Borax und essigsaurem Natron u. s. w.

Zum Alkalischmachen der Goldbäder kann ausser den oben angegebenen Substanzen auch Kalkwasser dienen[30]).

Citronensaures Natron[31]) war von Hardwich (s. S. 12) empfohlen worden (1 Theil Citronensäure auf 3 Theile doppeltkohlensaures Natron auf 3—400 Theile Wasser nebst Chlorgold).

Benzoësaures Kali nebst Chlorgold gelöst gibt purpurschwarze Töne, besonders geeignet für Landschaften[32]) (wirkt ähnlich wie Borax).

---

27) Liesegang löst 1 g Chlorgold in 10 ccm Wasser auf und fügt allmählich soviel Rhodanammoniumlösung zu, dass der rothe Niederschlag sich wieder löst; es wird dann mit 800—1000 ccm Wasser verdünnt und 8 g Chlorammonium zugesetzt (Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 51).

28) Liesegang, a. a. O. — Vergl. auch Durand, Phot. Archiv. 1873. S. 20.

29) Auch von Newton empfohlen. Phot. Archiv. 1869. S. 291.

30) S. Carey Lea (Phot. Archiv. 1865. S. 428). — Ferguson mischte das essigsaure Natron-Goldbad mit Kalkwasser (Phot. Archiv. 1879. S. 55).

31) Vergl. Heinlein, Photographikon. 1864. S. 238.

32) Carey Lea, Phot. Archiv. 1865. S. 100.

Auch Kupfernitrat[33]), Urannitrat[34]), Uranchlorid[35]), eine Lösung von Messing in Salpetersäure[36]) wurden zu den Goldbädern mit essigsaurem Natron etc. beigemischt.

IV. Die Manipulationen beim Tonen.

Das Tonen mittels der Goldbäder geschieht allgemein vor dem Fixiren. Die Anwendung gemischter Ton- und Fixirbäder[37]), worin das Tonen und Fixiren gleichzeitig vor sich geht, sowie das Tonen nach vorausgegangenem Fixiren[38]), haben sich nicht bewährt; auf fixirte Bilder wirkt das Goldbad nicht mehr so schön und regelmässig tonend ein, wie vor dem Fixiren.

Man theilt das Tonen mit Goldbädern in zwei Operationen:

1. Das Waschen der Copien.
2. Das eigentliche Tonen.

---

33) Sternberg, Phot. Archiv. 1870. S. 51.

34) Heinlein, Photographikon. 1864. S. 259. Burghess, Phot. Archiv. 1862. S. 176. Notman, Phot. Archiv. 1867. S. 12.

35) Carlis, Heinlein's Photographikon. 1864. S. 258.

36) Thompson, Heinlein's Photographikon. 1864. S. 259.

37) Es wurde anfangs dem Fixirbade etwas Chlorgold (1 : 1000) zugesetzt und die Copien wurden hierin zugleich vergoldet und fixirt. Die Farbe des Bildes wird allmählich Violett bis Schwarz. Später fand man, dass die Verbesserung der Farbe nicht bloss von der Niederschlagung des Goldes herkomme, sondern zum Theil auch von einer des Schwefels. Denn eine Mischung von Chlorgold und Hyposulfit enthält nicht bloss das unter dem Namen Sel d'or bekannte Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydnatron sondern auch tetrathionsaures Gold, welches mit der Zeit (unterstützt durch die saure Reaction des Chlorgoldes) Schwefel frei macht. Die Photographen entdeckten bald, dass dieses Goldbad in seiner Wirkung je nach seinem Alter variabel und in alten Bädern zufolge der Schwefelung unbeständig war. (Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 198.) Bilder, welche in gemischten Fixirnatronbädern vergoldet werden, sind einer raschen Veränderung (Vergilben) unterworfen, wenn das Bad alt und das unterschwefligsaure Natron zersetzt ist. Dagegen sind derartige vergoldete Bilder sehr dauerhaft, wenn das Bad frisch ist und nach Carey Lea sollen dieselben sogar haltbarer sein, als Copien, welche zuerst vergoldet und dann getrennt fixirt wurden. (Phot. Corresp. 1867. S. 17.) — Liesegang empfiehlt als combinirtes Ton- und Fixirbad eine Mischung von 800 Theilen Wasser, 25 Theilen Rhodanammonium, 250 Theilen Fixirnatron, 15 Theilen essigsaurem Natron mit 1 Theil Chlorgold und 200 Theilen Wasser (Phot. Archiv. 1868. S. 65).

38) Zum Vergolden nach dem Fixiren kann eine ältere Vorschrift von Monckhoven dienen. Die in Fixirnatron fixirten Copien lässt man abtropfen und bringt sie in ein Bad von 400 g Fixirnatron, 1 l Wasser und 1 g Chlorgold. Nach einigen Minuten ändert sich die Farbe von Gelb, in Roth bis Purpurbraun. (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37 aus Repertoire gen. de Phot. 3. Edit. S. 473.) — Auch das Rhodangoldbad kann nach dem Fixiren angewendet werden.

1. Das Waschen der Copien vor dem Vergolden.

Die Copien werden vor dem Vergolden gewaschen um das überschüssige Silbernitrat zu entfernen, das beim Vergolden zersetzend wirken würde. Man sammelt die über Tag gewonnenen Copien in einen dunklen Kasten und legt ihrer 30—40 in eine Schale mit gewöhnlichem Wasser, worin sie 5—10 Minuten bleiben; das Wasser wird milchig durch Bildung von Chlorsilber. Dann kommen sie in eine Tasse mit frischem Wasser und wiederholt dies, wenn nöthig, noch einige Male, so lange, bis das letzte Waschwasser nicht mehr milchig erscheint[39]).

Diese Operation geschieht in der Regel bei schwachem zerstreuten weissen Tageslicht.

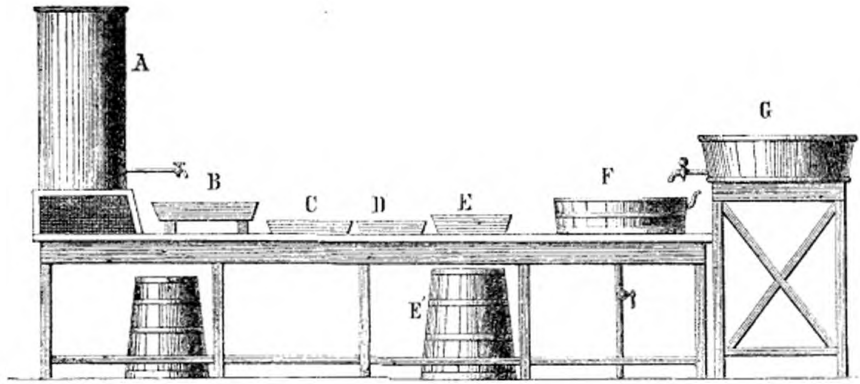


Fig. 54. Waschen und Tonen der Copien.

Zum Vergolden und Fixiren kann folgende Anordnung von Monckhoven[40]) (Fig. 54) benutzt werden. *A* ist ein Wasserbehälter und die Tasse *B* enthält Wasser worin die Copien zunächst gewaschen (von überschüssigem Silbernitrat befreit) werden. Nach einem Verweilen von 8 oder 10 Minuten nimmt man sie heraus und legt sie nochmals in eine Tasse *C* mit Wasser, worin man das Wasser nochmals wechselt; in der Tasse *D* befindet sich das Goldbad und bei *E* das Fixirbad. In den Gefässen *F* und *G* werden die Bilder gewaschen. Einige Tonnen dienen zum Aufnehmen des Silber-Waschwassers, sowie der Fixirbäder. In der Regel ist es jedoch besser, das Fixiren und Vergolden auf getrennten Tischen vorzunehmen.

---

39) Manche geben in das letzte Waschwasser etwas Kochsalz oder ein anderes Chlorid, um das freie Silbernitrat zu entfernen; dies ist überflüssig. Auch Zusatz von etwas Ammoniak ins letzte Waschwasser wurde vorgeschlagen (Warner, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 130).

40) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 37.

II. Das Vergolden (Tonen) der Copien.

Die gewaschenen Copien legt man eine nach der anderen in das Goldbad, welches sich in einer reinen Tasse befindet.

Nachdem die Copien in das Bad eingetaucht sind, müssen sie in demselben bewegt werden, um zu verhindern, dass sie sich nicht aneinander legen; auch muss Sorge getragen werden, dass keine Luftblasen vorhanden sind, sonst wird man in dem vollendeten Bilde entsprechende Flecke finden.

Die Copie ändert den Ton allmählich vom bräunlichen in einen purpurbraunen bis violetten oder blauschwarzen. Die Dauer des Tonens ist sehr verschieden, je nach der Temperatur und Zusammensetzung des Tonbades, der Präparation des Papieres etc. Nach 7 bis 10 Minuten ist man in der Regel fertig. (Zu starke Goldbäder wirken sehr rasch und machen die Bilder bläulich grau und schwach.)

Sobald die Copien den gewünschten Ton erreicht haben, wirft man sie in eine Schale mit Wasser, worin der Process unterbrochen wird[41]). Man beobachtet den Verlauf bei halbgedämpftem Tageslicht[42]), indem man die Copie heraushebt und in der Durchsicht betrachtet. Man lässt das Goldbad in der Regel noch einige Minuten länger wirken, nachdem sich der gewünschte Ton eingestellt hat, weil im Fixiren die Nuance sonst ins Röthliche zurückgeht.

Die Temperatur hat viel Einfluss auf das Vergolden. Das Zimmer, worin diese Arbeit vorgenommen wird, muss warm sein, da unter diesen Umständen eine gegebene Menge Chlorgold eine grössere Wirkung äussert. Die beste Temperatur ist 15—20 Grad C.; mitunter erwärmt man auf 35 Grad C.[43]), was aber bei den hier beschriebenen Goldbädern nicht erforderlich ist.

Man hüte sich Fixirnatron ins Goldbad zu bringen; es stört die tonende Wirkung und gibt den Copien unausbringliche gelbe Flecken.

Wenn die Copien im Goldbade nicht leicht den Ton annehmen, so rührt der Fehler in der Regel davon her, dass das Papier nach dem Empfindlichmachen zu lange aufbewahrt worden ist. Papier, welches länger als 24 Stunden empfindlich gemacht worden ist, nimmt schwieriger den Ton an und diese Schwierigkeit wächst, wenn das gewöhnliche gesilberte Papier sehr lange aufbewahrt wird.

Auch wenn das Copiren bei kalter Witterung vorgenommen wurde, vergolden sich die Bilder langsam. — Ueber Vergolden von Dauer-Papier s. S. 96.

---

41) Das Eintauchen der Copien unmittelbar aus dem Goldbad ins Fixirbad ist nicht schädlich.

42) Im grellen Tageslichte würden die Weissen leiden.

43) Erwärmt man die Goldbäder, so wirkt es rascher; aber es verliert seine Kraft beim Auskühlen und wird unthätiger als früher.

SIEBZEHNENTES CAPITEL.

DAS FIXIREN UND DAS WASCHEN NACH DEM TONEN.

I. Das Fixiren.

Das fixirende Mittel muss

1. Die im Lichte nicht zersetzten lichtempfindlichen Substanzen entziehen, damit die Copie sich später am Lichte nicht verändert.

2. Es darf auf dem Bilde keinen Stoff lassen, der auf die dasselbe bildenden Bestandtheile sogleich oder mit der Zeit einwirken und die verschiedenen Theile desselben ändern könnte.

3) Es darf seine Einwirkung nur auf die nicht gefärbten Theile ausüben oder wenn es die gefärbten Theile angreift, so muss dieses in geringem Grade geschehen, so dass die ganze Weichheit der Halbtöne erhalten bleibt.

Das Fixiren geschieht am besten mittels unterschwefligsaurem Natron. Andere Fixirmittel haben sich nicht bewährt (s. S. 19): Cyankalium frisst die Halbtöne der Papierbilder stark an, Ammoniak[1]) schädigt die Leimung des Papieres und würde nur in concentrirtem Zustande sicher wirken; concentrirte Kochsalzlösungen (oder ähnliche Chloride) bewirken wohl bei Salz-Papier und Chlorsilbercollodion eine sichere Auflösung des Chlorsilbers nicht aber bei Albumin-Papier; Rhodanammonium (s. S. 14) ist theurer und überdies sind zwei solche Fixirbäder erforderlich, da ein einziges nicht sicher genug wirkt[2]).

1) Vorgeschlagen von Humbert de Molard (Bull. Soc. d'encouragement. 1851. Bull. Soc. franç. 1855. S. 104).

2) Die Lösung von Chlorsilber in Rhodanammonium wird nämlich durch Wasser unter Ausscheidung von Chlorsilber getrübt, weshalb man zwei solche Bäder hintereinander anwendet. — Ueber Schwefelcyanammonium (= Rhodanammonium) oder das analog wirkende Kaliumsalz s. Meynier, Phot. Archiv. 1863. S. 105. Davanne. Phot. Archiv. 1863. S. 154. Simpson, ebendaselbst. S. 159.

Schwefligsaures Natron (Natriumsulfit) wurde 1886 von Abney als Fixirmittel erkannt. Es hat jedoch nicht dieselbe auflösende Kraft für Chlorsilber als unterschwefligsaures Natron[3]).

Man benutzt deshalb in der Praxis ausschliesslich das unterschwefligsaure Natron oder Fixirnatron[4]) und löst 1 Theil Fixirnatron in 4—5 Theilen Wasser auf.

In diesem Fixirer taucht man die Copien eine nach der anderen unter und lässt sie 10—15 Minuten schwimmen. Sie werden während des Fixirens röthlicher und dunkeln aber nach dem Trocknen wieder nach.

50 g Fixirnatron können zum fixiren für 1 Bogen Albumin-Papier von 45 × 57 cm dienen[5]). Werden zu viele Bilder im Bade fixirt oder verwendet man altes Fixirnatron, so werden die Bilder unhaltbar und vergilben beim Aufbewahren.

Das Chlorsilber löst sich in unterschwefligsaurem Natron unter Zersetzung, indem sich Doppelsalze von unterschwefligsaurem Natron mit unterschwefligsaurem Silber bilden. Bei Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron entsteht ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron, welches auf 2 Molecüle des ersteren neben 1 Mol. des letzteren enthält ($Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O$) und in Wasser leicht löslich ist[6]). Bei Gegenwart von wenig unterschwefligsaurem Natron bildet sich ein anderes Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxyd-Natron, welches gleiche Molecüle beider Salze enthält ($Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 + H_2O$) und schwer im Wasser löslich ist. Deshalb wird bei Ueberschuss von Fixirnatron leicht alles Silbersalz gelöst und beim Auswaschen vollständig entfernt, nicht aber in verdünnten oder alten Fixirbädern. Bleibt im Bilde unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron zurück, so vergilben die

---

3) So z. B. lösten 100 ccm einer 8 proc. Lösung von Natriumsulfit bei 16 Grad C. 0,15 g Chlorsilber, eine ebenso starke Lösung von Fixirnatron (Hyposulfit) löst aber 1,3 g AgCl. — 100 ccm einer 20 proc. Lösung von Natriumsulfit lösen 0,4 g Chlorsilber, eine ebensolche Lösung von Fixirnatron löst 3,3 g AgCl (Abney, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 39). — Eine gesättigte Lösung von Kochsalz löst auf 100 ccm ungefähr 0,1 g Chlorsilber und eine Salmiak-Lösung 0,3 g AgCl (Hahn a. a. O.).

4) Das unterschwefligsaure Ammoniak soll noch rascher fixiren (Spiller, Phot. Archiv. 1868. S. 62. Phot. Mitth. Bd. 5, S. 14). Eine Mischung von 12 Theilen Fixirnatron mit 1 Theil Ammoniumsulfat soll durch Doppelzersetzung dasselbe Salz enthalten (a. a. O.).

5) Das unterschwefligsaure Natron fixirt bei sehr niedriger, dem Gefrierpunkt naher Temperatur schlecht und es kann vorkommen, dass aus den Papiercopien das Silbersalz nicht entfernt wird, sondern das unterschwefligsaure Silber in demselben zurückbleibt und dann das rasche Vergilben der Bilder bewirkt.

6) Die chemische Zersetzungsgleichung ist die folgende:

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 2NaCl.$$

Weissen, indem das Salz sich von selbst (besonders aber im Lichte) verändert und Schwefelsilber gibt[7]).

Alte Fixirbäder oder solche, welche der Sättigung durch gelöste Silbersalze nahe sind oder solche, zu welchen Säuren gesetzt wurden, zersetzen sich allmählich unter Schwefelausscheidung; dadurch wird der Keim zum Verderben der Copien gelegt, selbst wenn sie anfangs einen hübschen Farbenton zeigen.

II. Zusätze zum Fixirbade.

Fast allgemein verwendet man das unterschwefligsaure Natron als Fixirmittel für Papierbilder in neutralem Zustande ohne weiteren Zusatz an[8]).

Anwendung in die Praxis hat aber auch nur der Zusatz von alkalischen Substanzen, besonders Ammoniak[9]), kohlensaurem Ammoniak[10]), kohlensaurem Natron[11]) gefunden. Dieser Zusatz wirkt günstig gegen das Blasenwerfen des Albumin-Papieres[12]). Es genügt ein geringer Ammoniakzusatz (z. B. $^1/_2$ Proc.), so dass das Bad danach riecht. Zugleich wird durch diese Zusätze eine etwaige saure Reaction des Fixirbades, welche zur Bildung von Schwefelsilber Veranlassung geben könnte, entfernt.

III. Waschen nach dem Fixiren.

Da das unterschwefligsaure Natron, wenn es in der Textur des Bildes zurückbleibt, dasselbe später langsam zerstören würde, so kommt viel darauf an, dasselbe möglichst vollständig fortzuschaffen.

Dies geschieht am einfachsten in Schalen mit oft gewechseltem Wasser, worin man die Bilder jedesmal mehrere Minuten liegen lässt. Nach 8—10 maligem Wasserwechsel sind die Papiere genügend gewaschen; das letzte Waschwasser soll sehr reichlich genommen sein.

---

7) Davanne und Girard, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. S. 316. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 351.

8) Die saure, alkalische oder neutrale Reaction des Fixirbades übt einen Einfluss auf die Farbe des Bildes. Es war schon Blanquart bekannt, dass angesäuerte Fixirnatronbäder dem Bilde (auf Salz-Papier) intensive violette oder schwarze Farbe ertheilen (z. B. Essigsäure), während einige Tropfen Ammoniak den Farbenton ins Röthlichbraune verwandeln (s. S. 111). Etwas Bleiacetat im Fixirbad macht die Bilder rothviolett. (Nach Valicourt's Manual de Phot. 1851. S. 345.)

9) Bereits 1854 von Snelling (Dictionary of Phot. 1854. S. 7) vorgeschlagen, weil es den Papierbildern keine Weissen ertheilt.

10) Cooper löst 1 Theil kohlensaures Ammoniak, 4 Theile Fixirnatron in 30 Theilen Wasser (Phot. Corresp. 1876. S. 80).

11) Dr. Just, Phot. Corresp. 1887. S. 286.

12) Routh, Phot. Archiv. 1876. S. 150. Dr. Just, Phot. Corresp. 1887. S. 286.

Uebermässiges langes Waschen (länger als 10 bis 20 Stunden) schadet den Bildern, indem sie matt werden und eingesunken aussehen.

Um das Waschen möglichst vollständig und rasch zu bewirken, sind zahlreiche selbstwirkende Waschapparate construirt worden, welche den Zweck haben, stets frisches Wasser zuzuführen und die Copien in Bewegung zu halten.

Für Ateliers empfiehlt sich folgender Waschapparat: *A* (Fig. 55) ist eine Cisterne von lackirtem Blech mit doppeltem Boden, von dem der obere *B* siebförmig durchlöchert ist, *H* ein Heberohr, das in die tiefste Stelle des Kasten mündet. *R* eine Röhre, die entweder mit feinen Spritz-Oeffnungen oder mit Ansatzröhren *aaaa* versehen ist; diese Röhre steht mit der Wasserleitung oder einem Wasserreservoir in Verbindung.

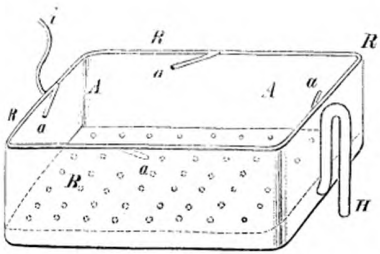


Fig. 55. Waschapparat.

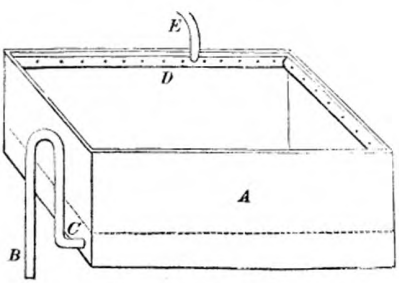


Fig. 56. Waschapparat.

Die Dicke des Hebers *H* wähle man so, dass er das Gefäss ungefähr doppelt so rasch entleert, als die Leitung dasselbe füllt. Die fixirten Bilder spült man zunächst vorläufig in einer Schale mit mehrfach gewechseltem Wasser ab, lasse das Gefäss *A* voll Wasser laufen und lege die Bilder einzeln hinein, während das Wasser fliesst; sobald das Gefäss bis zu dem Gipfelpunkt des Hebers gefüllt ist, fängt dieser an zu wirken und saugt trotz des ununterbrochenen Zuflusses das Gefäss binnen wenigen Minuten leer. Dann füllt sich das Gefäss von Neuem. In 1—4 Stunden ist das Waschen beendigt. In grossen Ateliers wäscht man die ganze Nacht hindurch.

Fig. 56 zeigt einen ähnlichen Trog *A*, in welchem bei *E* das Wasser in das rings herum geführte durchlöcherte Rohr *D* läuft; der Heber *C* dient dazu, das Wasser zeitweilig völlig aus dem Gefäss zu entleeren. Die schräg gestellten Röhren beim vorigen Apparat sind jedoch vorzuziehen, weil die Papiere besser in Bewegung erhalten werden.

Sehr empfehlenswerth ist auch der von Dr. Liesegang angegebene Apparat (Fig. 57). Die vorläufig mit Wasser abgespülten Bilder befinden

sich in der Schale *A*. Unter dem Wasserhahn befindet sich der Schaukeltrog *B*, welcher sich mit Wasser füllt und umschlägt, sobald die eine Abtheilung voll ist; dadurch kommt die Abtheilung *C* unter den Hahn und es wird das Wasser in *A* in regelmässigen Zwischenräumen erneuert. Der Ueberfluss des Wassers fliesst durch kleine Oeffnungen in den Wänden von *A* ab.

Fig. 57. Waschapparat.

Fig. 58 zeigt einen älteren Waschapparat von Best[13]), bei welchem ein Trog durch Scheidewände *c*, *a*, und *p* getheilt ist, so dass das zuströmende Wasser langsam in der Richtung der Pfeile durchfliesst. Die Papierbilder wurden von Best auf Rahmen *h h* (Fig. 59) genadelt und dann in den Trog gestellt.

Fig. 58. Waschapparat.

In Fig. 60 ist Thomson's Regulirvorrichtung zum Füllen und Entleeren der Wässerungsapparate abgebildet[14]). *A* ist der Wasserhahn, welcher durch das Knierohr *B* mit dem Hahn *D* in Verbindung steht. (Der Hahn *C* dient zum Ablaufen des Wassers

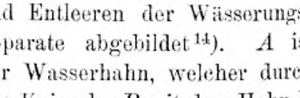


Fig. 59. Rahmen zum Waschapparat.

13) Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 422; aus Journ. Lond. Phot. Soc. Bd 4, S. 41.

14) Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1857. S. 424; aus Journ. London. Phot. Soc. Bd. 4, S. 53.

für andere Zwecke.) *E* ist ein Guttaperchatrog, worin sich die Papiere befinden und bei *F* befindet sich ein Sieb, welches die Papiere vom Abflussrohre abhält. *G* ist ein Heberöhre, welche zu wirken beginnt, sobald der Trog fast mit Wasser gefüllt ist. *H* ist ein Blechgefäss, welches oben offen ist und am Boden ein kleines Loch hat; *J* ist ein Gegengewicht, das schwerer als das leere aber leichter als das mit Wasser gefüllte Gefäss *H* ist. Das Wasser fliesst durch den Hahn *D* in den Trog *E*; ist dieser voll, so fliesst das Wasser durch den Heber in das Gefäss *H* und darüber ab und durch die Schwere des vollen Gefässes *H* wird der Hahn *D* geschlossen (s. die punktirte Stellung in der Figur). Der Heber wirkt so lange bis das Gefäss leer ist und dann läuft das Wasser aus *H* durch das Loch ab, es geht wieder in

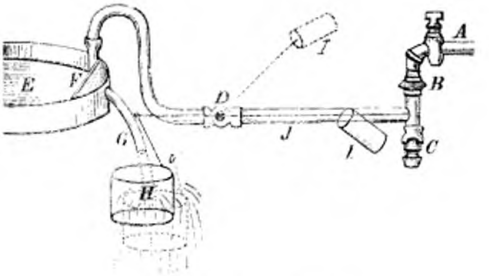


Fig. 60. Waschapparat.

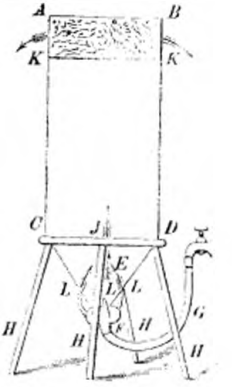


Fig. 61. Waschapparat.

die Höhe und öffnet den Hahn *D*. Bei dieser Einrichtung wird binnen 24 Stunden das Wasser mehrere hundert Male gewechselt.

Ein älterer Waschapparat ist in Fig. 61 dargestellt. *ABCD* ist[15]) ein innen mit Oelfarbe bestrichener Metallcylinder (aus Zinn), mit einem trichterförmigen Boden *CFD*. Der obere Theil des Cylinders *ABK* besteht aus durchlöchertem Zink und ist an das Zinn gelöthet. Das Eisengestell *HH* trägt den Cylinder. Das Wasser wird mittels eines Schlauches *G* zugeleitet, tritt in eine Kugel und von da aus mehreren Röhren in den Trichter. Das Wasser geht in der Richtung der Pfeile von unten nach oben, wodurch die Papiere in Bewegung erhalten werden. Das Wasser fliesst durch den durchlöcherten Zinkaufsatz oben ab.

Ein anderer continuirlicher Waschapparat ist in Fig. 62 und 63 abgebildet[16]). Das Wasser in den Trog fliesst beständig durch zwei

15) Phot. Notes, Bd. 5, S. 57. Krentzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. Bd. 1, S. 60.
16) Krentzer's Zeitschrift f. Phot. 1860. S. 313.

Röhren zu. Die Mündung der einen Röhre befindet sich am Boden des Troges und die andere in der Mitte desselben. Beide Röhren sind gekrümmt, so dass das Wasser fortwährend in drehender Bewegung erhalten wird. Ein am oberen Rande und ein am Boden angebrachtes

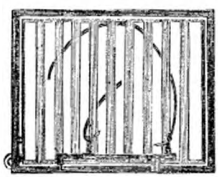


Fig. 62. Grundriss.

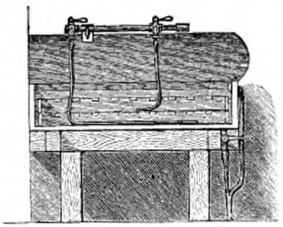


Fig. 63. Lothrechter Durchschnitt.

Waschapparat.

Abflussrohr leiten das überflüssige Wasser so schnell ab als es zufliesst. Damit die Abdrücke unter Wasser bleiben, sind im Troge bewegliche Holzgitter angebracht, welche einen Theil der Abdrücke unter Wasser halten, während ein Theil an der Oberfläche schwimmen kann.

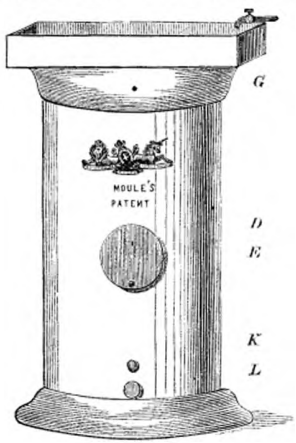


Fig. 64.

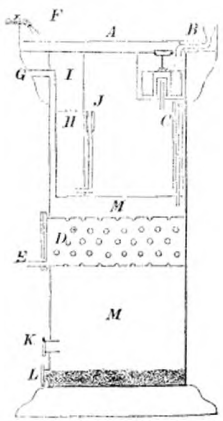


Fig. 65.

Selbst-Waschapparat.

Fig. 64 und 65 zeigt den „Selbst-Waschapparat“ von John Moule[17], welcher in England patentirt war und der zugleich zum Sammeln und Niederschlagen der Silbersalze dient. Fig. 64 stellt die äussere Ansicht.

17) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 4, S. 6; aus Brit. Journ. of Phot.

Fig. 65 die innere Einrichtung dar. Die Copien werden auf den falschen Boden des Waschtroges *A* gelegt. Wenn das Wasser bis zum Rande des Trichters der Abflussröhre *B* steigt, geht es in den Schwemmkasten unterhalb derselben, und wenn dieser Kasten bis zu einer gewissen Höhe gefüllt ist, beginnt das Wasser zu steigen, und hebt gleichzeitig die an der oberen Fläche angebrachte Klappe, welche zuletzt genau in ein konisches Loch im Boden des Troges *A* passt; dieser wird nun von seinem Waschwasser entleert, welches zuerst in den Schwemmkasten und endlich (mittels einer Oeffnung an seinem oberen Theile und einer von der Flüssigkeit bedeckten Röhre) in den Mischkasten tritt. Sobald sich in dieser Flüssigkeit genug angesammelt hat, um die Spitze der Röhre *I* zu erreichen, geht sie hinab in den Salzkasten *H*, und wird dort mit Chlornatrium gesättigt durch Krystalle jenes Salzes, welches sich in einem durchlöcherten Fache *I* befinden. Sobald die Waschmengen hoch genug sind, um den Hahn der Röhre *C* zu erreichen und hier austreten, findet im Kasten *H* ein Aufsteigen statt; ein Theil seines Inhalts kehrt mit Salz gesättigt zurück, und die Mischung wird dann durch den Hahn *C* in den Niederschlagskasten *MM* geleitet; hier setzt sich das gebildete Chlorsilber zu Boden, und sammelt sich an, und die übrige Flüssigkeit wird, nachdem sie durch die Filter *D* gegangen ist, bei der Abflussröhre *E* abgeleitet. Dieses Filter besteht aus einer durchlöcherten Röhre, welche mit Baumwolle und Zinkspänen gefüllt ist; dieses ist so angebracht, dass irgend welche Theilchen von nicht niedergeschlagenem Silber, die bei der ersten Operation durchgekommen sind, durch das Zink reduzirt und in den Zwischenräumen der Wolle zurückgehalten werden. *G* ist eine Luftröhre, welche indessen mit dem Entwicklungstroge in Verbindung gesetzt werden kann, so dass der Inhalt desselben in den unteren Kasten *M* geleitet wird; *K* ist eine mit einer Kappe versehene Röhre zum Ableiten der obenstehenden Flüssigkeit, wenn man die niedergeschlagenen Silbersalze durch die verstopfte Oeffnung *L* wegnehmen will. Alle jene Theile, welche der Einwirkung der Lösungen ausgesetzt sind, werden aus einem Stoffe construirt, den das Wasser nicht durchdringt und Säuren nicht angreifen. Der wiederholte Wasserwechsel im Troge *B* wird in gegebenen Zeitabständen durch die Einrichtung des Zuflusses mittels des Zapfens *F* geregelt.

Wenn das Fach *H* einmal mit einer gesättigten Salzlösung versorgt, und auf den durchlöcherten Boden *I* Steinsalz gelegt ist, so können etwa 50 Unzen Silber niedergeschlagen werden, und man hat weiter nichts zu thun, als dafür zu sorgen, dass das Fach *I* mit Salz gefüllt bleibe.

Der Apparat ist 2 Fuss 6 Zoll hoch, hat 10 Zoll im Durchmesser. Abgesehen davon, dass die Abzüge vollständig und ohne Mühe und Aufmerksamkeit gewaschen werden, kann im Laufe eines Tages aus

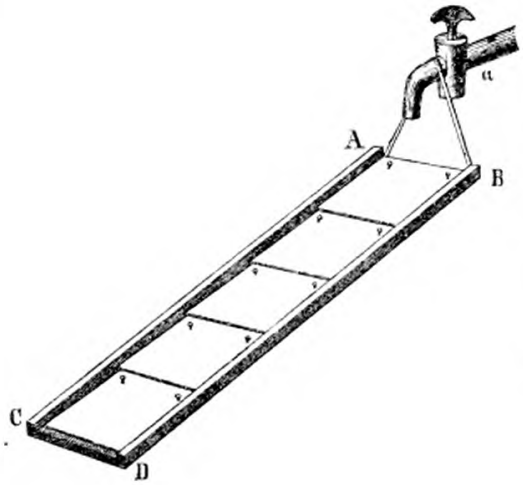


Fig. 66. Wasch-Vorrichtung.

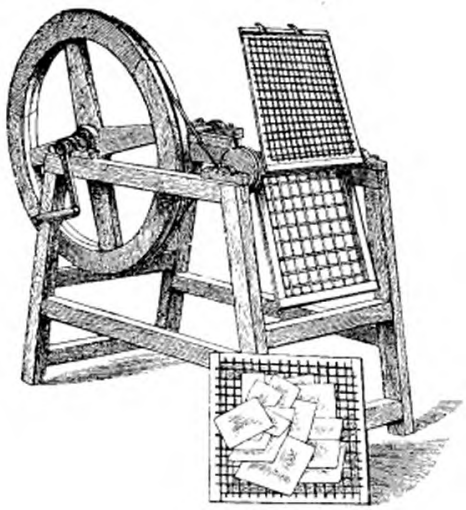


Fig. 67. Centrifugal-Waschmaschine.

100 Gallonen Flüssigkeit jede Spur von Silber gezogen werden. (Brit. Journ. VIII. 49.)

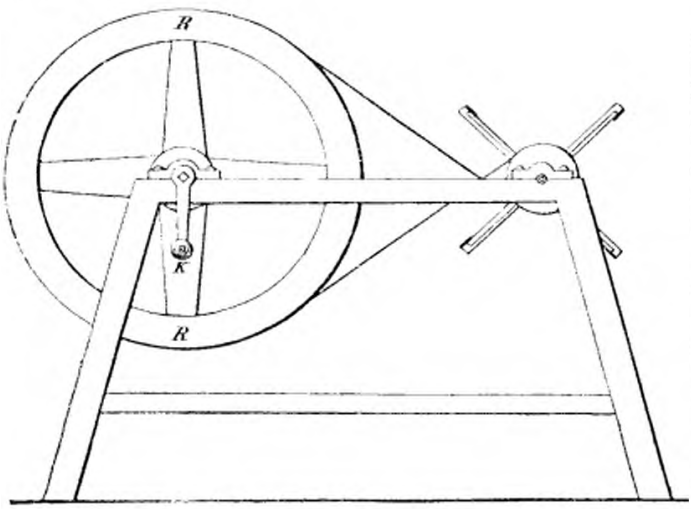


Fig. 68. Centrifugal-Waschmaschine.

Die in früherer Zeit empfohlene Anordnung[18]), die Bilder, wie in Fig. 66, auf einer schiefen Ebene (Schieferplatten, Glastafeln, Brettchen) mit vorspringenden Leisten *AC*, *BD*, und Häkchen zum Aufhalten der Bilder zu waschen, dürfte weniger nachahmungswerth sein.

W. Reissig empfahl das Waschen zu beschleunigen, indem er mittels Centrifugalkraft das anhängende Waschwasser aus den zwischen Sieben befindlichen Papieren ausschleuderte[19]). s. Fig. 67 und 68, welches Verfahren sich aber nicht einbürgerte.

18) Monckhoven, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 39.
19) Phot. Corresp. 1865. S. 89.

Waters[21]) benutzte eine Vorrichtung von der Gestalt einer grossen Citronenpresse Fig. 69. Das Bild kommt nach dem Fixiren und Waschen in den unteren Theil *d*. Der Deckel wird mit dem Trichter *a* unter ein Rohr mit laufendem Wasser gebracht und durch die Handhabe *c* (nachdem das Schwammpolster *b* im Deckel vollständig mit Wasser gesättigt ist) abwechselnd niedergedrückt und empor gehoben.

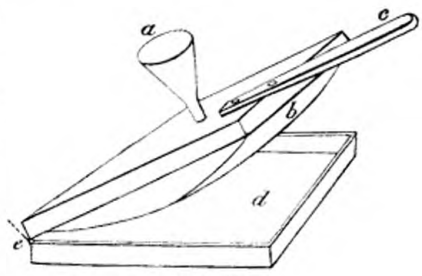


Fig. 69.

Die Zerstörung der letzten Spuren von Fixirnatron auf chemischem Wege mittels Eau de Javelle[20]), Alaun, Bleizucker, Wasserstoffsuperoxyd etc. wurde oftmals vorgeschlagen, aber bei der mehr oder weniger unvollständigen Wirkung dieser Mittel und der Gefahr mit energischeren Agentien das Bild zu schädigen, fanden sie bis jetzt keinen Eingang in die Praxis.

III. Trocknen der Copien.

Die gewaschenen Copien werden häufig zwischen Fliess-Papier oder mittels Fliess-Papierrollen getrocknet. Man erneuere die Papiere häufig, prüfe sie auf Abwesenheit von Fixirnatron, damit nicht mehr Schaden als Nutzen gestiftet wird.

Die gewaschenen Papiere werden auf Schnüren zum Trocknen aufgehängt oder zwischen trockenem Fliess-Papier eingelegt und beschwert, damit sie sich nicht rollen. Nach einigen Stunden kann man sie weiter behandeln.

IV. Probe des Waschwassers auf einen Gehalt an unterschwefligsaurem Natron.

Um zu prüfen ob die Bilder hinlänglich ausgewaschen sind, prüft man das letzte Waschwasser mit chemischen Reactionen. Carton. Papier etc. weicht man mit Wasser aus und unterwirft das Filtrat derselben Probe.

Am häufigsten angewendet und sehr genau ist die Probe mit Jodstärke, welche eine blaue Flüssigkeit bildet, die mit unterschwefligsaurem Natron entfärbt wird.

---

20) Günther und Rotter, Phot. Corresp. 1876. S. 238.

21) Kreutzer, Jahresbericht f. Phot. 1857. S. 425: aus Journ. London. Phot. Soc. Bd. 4, S. 42.

Wir beschreiben die Jodstärkeprobe nach den Angaben von Prof. Vogel[22]).

Man bereitet die Jodstärke folgendermassen: 1 g Arrow-root wird mit einigen Tropfen kalten Wassers angerührt, darauf circa hundert Theile destillirtes, siedendes Wasser gegossen und später circa 20 g Jodkalium behufs der Haltbarkeit zugegeben; zu der erkalteten Stärkelösung setzt man 2,5 ccm einer Lösung von 1 g Jod in 25 ccm Alkohol und verdünnt das Ganze mit 900 Theilen Wasser. Man erhält so eine circa zwei Wochen haltbare blaue Jodstärkelösung. Mann trenne die Bilder nach beendigter Waschung unter Wasser und nehme einen Theil des letzten Waschwassers heraus. Behufs der Prüfung nehme man zwei egale, völlig reine Reagensröhren, fülle in jede gleich viel Jodstärkelösung, setze zu der einen frisches, noch nicht gebrauchtes Wasser aus dem Reservoir, zu der andern genau ebensoviel von dem gebrauchten Waschwasser. Man braucht dann nur beide Röhren zu schütteln und gegen ein weisses Stück Papier zu halten und zu vergleichen; man sieht dann sofort, ob in der einen Röhre eine Entfärbung stattgefunden hat oder nicht. Bedingung ist grösste Reinlichkeit der Gläser und Hände. Selbst bei millionenfacher Verdünnung wird durch diese Probe das Natron noch angezeigt. Ist diese Anzeige eingetreten, also noch eine Spur Natron vorhanden, so muss der Waschprocess fortgesetzt werden.

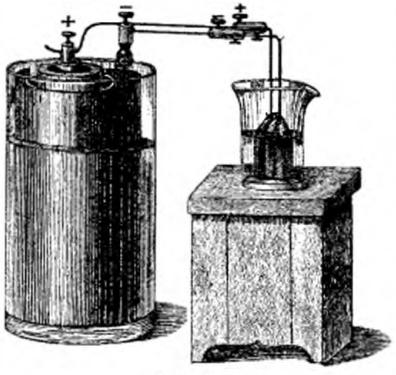


Fig. 70.
Electrolytische Probe auf Fixirnatron.

Nach Reissig[23]) lassen sich geringe Spuren von unterschwefligsaurem Natron im Waschwasser nachweisen, wenn man zwei Silberplatten in dasselbe taucht und den electrischen Strom eines Bunsen'schen oder Smee'schen Elementes durchleitet (Fig. 70). Die geringste Menge Fixirnatron gibt sich durch Entstehen eines bräunlichen Hauches (von Schwefelsilber) zu erkennen.

Andere Proben[24]) haben sich weniger bewährt.

22) Lehrb. d. Phot. 1874. S. 317.
23) Phot. Corresp. 1865. S. 99.
24) Vergl. Monckhoven, Handb. d. Phot. 1864. S. 286.

ACHTZEHNTES CAPITEL.

DIE GEBRÄUCHLICHSTEN BILDFORMATE.

Die photographischen Papiere sowie die farbigen Abdrücke haben gewisse Formate, an die man sich bei der Herstellung der Bilder halten muss.

I. Bogen-Grösse von Albumin- oder Salz-Papier.

1/4	Bogen	Format	Grösse	22 + 28 cm
1/2	„	„	„	28 + 45 „
2/3	„	„	„	35 + 45 „
1/1	„	„	„	45 + 58 „
1 1/2	„	„	„	58 + 70 „
2/1	„	„	„	58 + 90 „
4/1	„	„	„	90 + 116 „

II. Die gebräuchlichen Formate der Papierbilder und Zerschneiden des Cartons.

In der photographischen Praxis haben sich gewisse Formate eingebürgert, welche vom Publikum immer wieder bestellt werden. Dieselben sind nicht überall genau die gleichen, sondern schwanken innerhalb gewisser Grenzen.

Kleines Mignon-Format.

Bild:	Carton:
38 × 52 mm,	42 × 67 mm,
oder 36 × 70 mm.	40 × 78 mm.

Stereoskop-Format.

Bild:	Carton:
70 × 80 mm.	88 × 178 mm.

Visit-Format.

Bild:		Carton:	
Breite	54 bis 60 mm,	Breite	60 bis 67 mm.
Höhe	85 bis 97 mm.	Höhe	101 bis 107 mm.
(Gewöhnlich 54 × 92 mm).		(Gewöhnlich 65 × 105 mm).	

Cabinet-Format (Album-Karte).

Bild:	Carton:
Breite . . . . 94 bis 100 mm,	Breite . . . . 104 bis 110 mm,
Höhe . . . . 137 bis 148 mm.	Höhe . . . . 157 bis 169 mm.
(Gewöhnlich 100 × 145 mm).	(Gewöhnlich 108 × 166 mm).

Oblong- oder Promenaden-Format.

Bild:	Carton:
93 × 200 mm.	105 × 210 mm.

Boudoir-Format.

Bild:	Carton:
123 × 190 mm.	135 × 220 mm.

Salon- oder Imperial-Format.

Bild:	Carton:
160 × 217 mm,	175 × 250 mm,
oder 185 × 300 mm.	oder 190 × 330 mm.

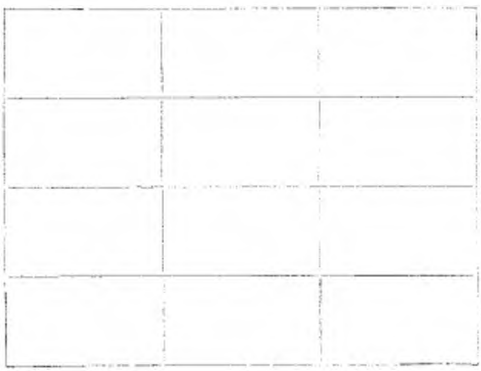
Paneel-Format.

Bild:	Carton:
160 × 300 mm.	160 × 320 mm.

Ferrotypen.

Gem.-Bilder: 20 × 23 mm. Victoria-Bilder: 38 × 48 mm.

Eckert in Prag erfand nach der Photographischen Correspondenz, 1885, S. 300 ein neues Bildformat für positive Papierbilder, das sogen. „Muschelformat", bei welchem das Bild schief im Carton sitzt, in der Richtung der Diagonale. Ausserdem finden ganz kleine „Briefmarken-Porträte" viele Verbreitung und es tauchen sogen. „Relief-Photographien" auf, bei welchen der Kopf und die Figur einer gewöhnlichen, auf Carton aufgespannten Photographie im schwachen Relief erhaben gepresst werden.



Um 48 Visitenkarten aus 1 Bogen Albumin-Papier zu schneiden, wird der Bogen in vier gleiche Blätter gebrochen und jedes dieser Blätter nach beistehender Zeichnung in 12 Visitenkarten geschnitten.

Das Stahlmesser (Fig. 71), zum Zerschneiden der Cartons, besteht aus zwei Hohlklingen von gehärtetem Stahl, die neben einander her-

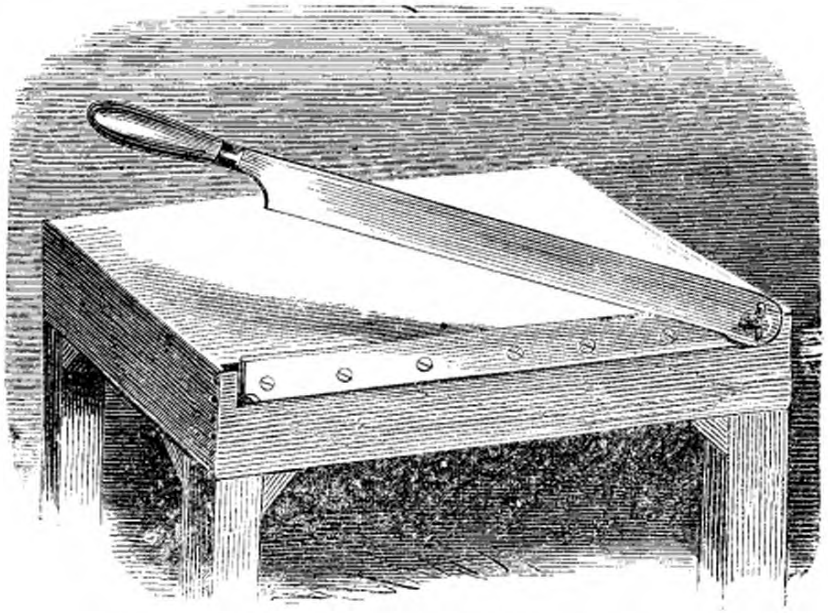


Fig. 71. Messer zum Zerschneiden des Cartons.

gleiten. Wenn dieses Messer ziemlich gross ist, kann man die Cartons und selbst Pappe rasch damit zerschneiden, indem man den Carton gegen die untere Klinge legt, während man die obere langsam niederpresst.

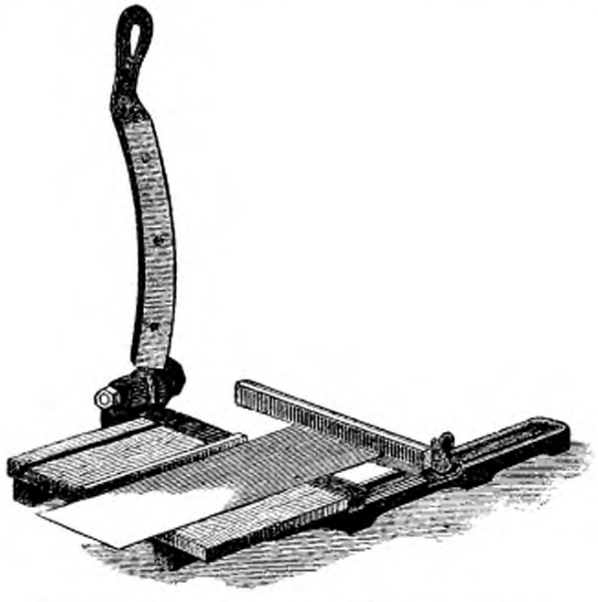


Fig. 72. Messer zum Zerschneiden des Cartons.

Eine andere Form eines Schneidemessers für Carton zeigt Fig. 72. In der Figur sind die Vorrichtungen angedeutet, um den Carton in beliebiger Grösse gleichmässig schneiden zu können.

NEUNZEHNTES CAPITEL.

DAS FERTIGMACHEN DER COPIEN.

I. Das Zerscheiden der Abdrücke.

Die fertigen Bilder werden mittels der Scheere oder des Messers ausgeschnitten; in letzterem Falle benutzt man als Unterlage Holz, Zinkblech oder Glas. Feuchte Bilder können nur mit der Scheere beschnitten werden; doppelt albuminirte Albumin-Papiere lässt man vor dem Aufkleben nicht trocknen, da sie darüber leicht rissig werden. Zum Ausschneiden der Abdrücke findet man im Handel Modelle aus starkem Glas von den gebräuchlichen Formaten (s. S. 133).

Fig. 73. Stahl-Trimmer.

Gute Dienste leistet der Stahl-Trimmer, d. i. ein kleines scharfes Stahlrädchen, das nach allen Richtungen beweglich in einer hölzernen Handhabe befestigt ist; Fig. 73 zeigt dessen Gebrauch; man schneidet mittels Blechschablonen sowohl nasse als trockene Papiere.

Fig. 74 zeigt die neuere Form von Robinson's Trimmer nach Wilson[1]).

Da es wünschenswerth ist, dass die Visitkarten sämmtlich von gleicher Grösse mit scharfen Ecken geschnitten werden, so construirte A. Scheller[2]) in New York

1) E. Wilson, Niederlage phot. Utensilien. Philadelphia. 921 Chestnut St.

2) Dingler, Polytechn. Journ. Bd. 170, S. 185. Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 127.

eine Maschine zum Ausschneiden der Bilder (Fig. 75 bis 77). *A* ist ein Tisch aus Holz (Fig. 75) in geneigter Stellung an dem gusseisernen Gestelle *B* befestigt, welches mittels zwei Schrauben bei *a* an einem Tisch befestigt ist. Zwei Säulen *b*, die sich von dem vorderen Ende des Gestelles erheben, bilden die Führung für den gusseisernen Rahmen *C*, an welchem das Messer *D* mittels Schrauben befestigt ist. Die Schneide des Messers (Fig. 76) hat eine gegen die vordere Kante des Tisches geneigte Stellung, so dass dieselbe an ihrem niedrigsten Ende zu schneiden anfängt und einen ziehenden oder Scheerenschnitt hervorbringt. Die vordere Kante des Tisches ist mit einem Stahlstreifen *C* versehen, der genau bis an die innere Fläche des Messers vorsteht. Die vordere Kante des Messers ist abgeschrägt und geschärft, so dass die Stelle der feststehenden Schneide eine Scheere vertritt, während das Messer *D* die bewegliche Klinge vorstellt. Der Streifen *C* ist am Tische mit Schrauben in solcher

Fig. 74. Trimmer.

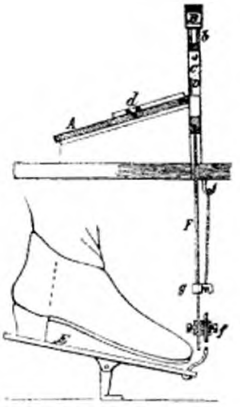


Fig. 75.

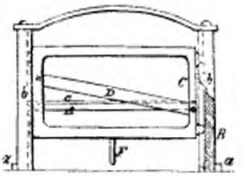


Fig. 76.

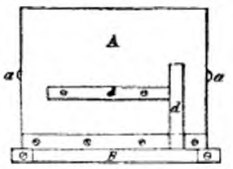


Fig. 77.
Schneide-Maschine.

Weise befestigt, dass er leicht abgenommen, geschärft und wieder in der gewünschten Lage befestigt werden kann. Seine vordere Kante sollte immer genau mit der inneren Fläche des Messers in Berührung sein, um zu vermeiden, dass das Karten-Papier zwischen den Schneiden eingeklemmt wird.

Auf der Fläche des Tisches sind Streifen *D* von Holz oder Metall (Fig. 77) angeschraubt und so eingestellt, dass sie eine Art Lehne bilden, wonach die Grösse der zu schneidenden Karten je nach Bedarf geregelt wird. Der Rahmen *f* wird durch einen Fusstritt *E* in Bewegung gesetzt, welcher durch eine Stange *F* mit dem Rahmen in Verbindung steht. Die Länge der Stange *T* kann vermöge einer Kuppelung je nach der Höhe des Tisches verändert werden. Ausserdem ist die Stange mit einem verstellbaren Haken *d* versehen, welcher mittels einer Feder von Kautschuk mit einem anderen Haken in Verbindung ist, der in die untere Fläche des die Maschine tragenden Tisches eingetrieben ist. Durch diese Feder wird der Rahmen mit dem Messer wieder in die Höhe gehoben, sobald der Druck des Fusses auf dem Tritt nachlässt.

II. Das Aufkleben der Bilder.

Das Aufkleben (Aufziehen) der Papierbilder auf den Carton geschieht meistens mittels Stärkekleister. Andere Klebemittel, wie

Gelatine[3]), Gummi, Dextrin, Mischungen von Stärke und Gelatine, Kautschuk u. a. wurden oft empfohlen und sind gleichfalls gut brauchbar.

Man stellt guten Stärkekleister her, indem man 20 g feine gepulverte Weizenstärke mit 10 bis 20 ccm Wasser anrührt und diesen Brei in 250 ccm siedendes Wasser langsam unter Umrühren einträgt. Es entsteht ein durchsichtiger Kleister; ist er durch den Gehalt von unverkleisterter Stärke trübe, so kocht man den Kleister noch einige Minuten. Man rührt ihn tüchtig um, seiht ihn durch Musselin oder drückt ihn durch Leinen. Zusatz von ein wenig Ammoniak oder 10 Tropfen einer wässerigen Lösung von Carbolsäure (1 : 10) oder beide zusammen auf 1 l Kleister macht ihn haltbar. Auch Thymol wirkt gut antiseptisch.

Der Kleister soll stets in frischem Zustand verwendet werden; alter, sauer gewordener Kleister zerstört mit der Zeit die Albuminbilder, indem sie vergilben.

Schwier[4]) empfiehlt 10 g Arrow-root mit 100 g Wasser zu verreiben und zum Kochen zu erhitzen und 1 g Gelatine (in Wasser gequollen) zuzusetzen. Nach dem Erkalten fügt man 10 g einer alkoholischen Lösung von Carbolsäure (1 : 100) hinzu.

Der Kleister wird mittels eines Borstenpinsels auf die Rückseite der Papiere[5]) gestrichen, diese auf den Carton gelegt, ein Blatt Papier darüber und mittels der flachen Hand, eines Leinwandballens oder eines Holzlineals angepresst.

Um die Bilder in der richtigen Lage auf den Carton zu bringen, legt man ein grosses starkes Papier mit Hilfslinien darunter. Auf dieses ist die Grösse des Cartons mit vier über die Ecken verlängerten Linien vorgezeichnet; man kann nun den Carton leicht genau darauflegen. Ausserdem zieht man vier andere Linien auf dem Papier, welche den verlängerten Seitenlinien des Bildes entsprechen und zugleich seine Lage zum Carton angeben. Trotzdem diese Linien ziemlich weit vom Innern des Cartons abstehen, kann man doch die richtige Lage des Bildes sehr sicher schätzen[6]).

Starnes gab folgende Hilfsvorrichtung an[7]): Man schneidet aus starkem Carton vier Stücke AA und BB von der in der Fig. 78 ange-

3) Man nimmt guten säurefreien Kölnerleim oder Gelatine und löst ihn in Wasser (ungefähr 1 : 20). Die über Nacht flach gepressten und getrockneten Bilder werden beschnitten, mit Leim bestrichen und angedrückt. Die Arbeit geht nicht so rasch wie mit Kleister vor sich und die Ecken und Ränder der Bilder springen leicht vom Carton los (Phot. Wochenbl. 1886. S. 254).

4) Deutscher phot. Kalender. 1886. S. 128.

5) Am leichtesten lassen sich halbfeuchte Papiere aufkleben. Völlig trockene Papiere haften weniger gut und stehen nach dem Trocknen namentlich an den Rändern in die Höhe.

6) Stolze, Phot. Wochenbl. 1885. S. 391.

7) Phot. News. 1885. S. 706. Pizzighelli, Phot. f. Touristen. 1886. S. 355.

deuteten Form aus und befestigt erstere (AA) auf ein Reissbrett in solcher Lage, dass der zu verwendende Carton gerade zwischen die ausgeschnittenen Ecken hineinpasst. Auf die Cartonstücke werden nun jene Stücke BB befestigt und man lässt diese so weit vorstehen, das das Bild ED, wenn es mit zwei Ecken in die Ausschnitte gelegt wird, genau die richtige Stelle auf dem Carton einnimmt.

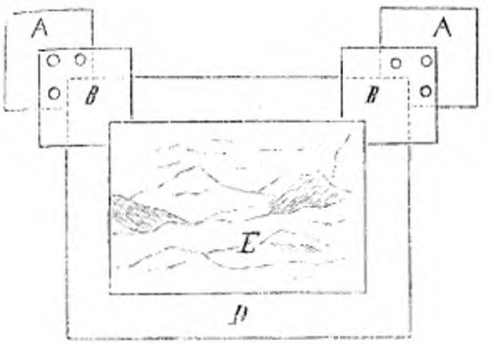


Fig. 78. Aufkleben der Bilder.

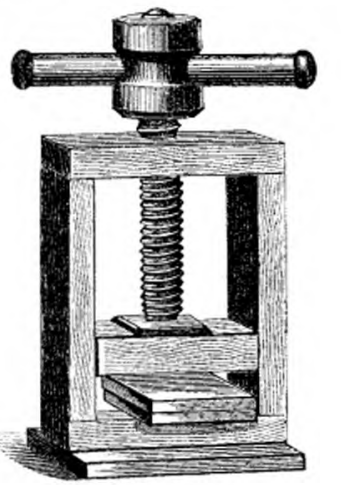


Fig. 79 Bilderpresse.

Die aufgezogenen Bilder kann man frei trocknen lassen. Presst man sie in halbtrockenem Zustande zwischen Brettern oder in einer kleinen Schraubenpresse nach Fig. 79 (nach Art der Serviettenpressen) so legen sie sich flach.

Die Bilder werfen sich nach dem Trocknen, d. h. sie krümmen sich nach der Bildseite. Spannt man sie (mit der Albuminschicht nach aussen) noch feucht in einen Rahmen, so dass der Carton in die entgegengesetzte Richtung gedrängt wird (s. Fig. 80) so kann man dem vorbeugen.

Da das Werfen der Bilder besonders dann eintritt, wenn das feuchte Albumin-Papier auf den trockenen Carton gespannt wird, so kann man diesem Uebelstande leicht vorbeugen. Man befeuchtet die Cartons vor der Verwendung beiderseits mit einem Schwamm, beschwert sie flach und lässt sie eine Stunde lang liegen. Die Feuchtigkeit zieht sich in die Masse und die aufgezogenen Bilder trocknen dann gleichmässig und ohne sich zu werfen, an.

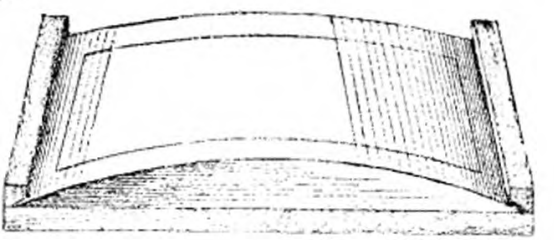


Fig. 80. Spannen der Bilder.

Das „trockene Aufziehen auf Carton“ mit der Satinirmaschine geht wesentlich langsamer vor sich als das übliche feuchte Aufziehen mit Kleister. Es hat besonders dann einen Werth, wenn man Gelatineemulsions-Papiere etc. auf Carton spannen will, ohne den Glanz zu vermindern. Auch gewöhnliche Albumindrucke erhalten dadurch hohen spiegelartigen Glanz. Man putzt fehlerfreie Spiegelplatten mit

mit Grüne'schem Plattenputzpulver und belegt sie möglichst dicht (mit der Albuminschicht aufs Glas) mit den aus dem Wasser genommenen Bildern; dann breitet man Kautschukstoff darüber und quetscht die Bilder gut mit der Kautschukwalze oder dem Quetscher fest. Die Platten werden nun aufrecht bis zum oberflächlichen Trocknen hingestellt. Man streicht starke Dextrinlösung oder Kleister darüber, lässt an der Luft trocknen und hebt die Blätter mit Hilfe einer untergeschobenen Messerspitze ab, wonach sie spiegelblank erhalten werden. Die zugeschnittenen Bilder werden auf befeuchteten Carton gelegt und beides (ohne sie zu verrücken) durch die Satinirmaschine gezogen; es haftet fest und bewahrt seinen Spiegelglanz. Naturcarton kann durch Eintauchen in Wasser befeuchtet werden; Emaillecarton wird mit einem Schwamm benetzt; für Glacécarton müssen die Bilder selbst mit einem befeuchteten Pinsel bestrichen werden[8]).

III. Das Satiniren der aufgezogenen Bilder.

Die auf Carton aufgezogenen Bilder müssen geglättet oder satinirt werden, wodurch ihr Aussehen wesentlich gewinnt. Dies kann bei kleinen Bildern durch Ueberfahren mittels eines polirten Achates von der in Fig. 81 abgebildeten Form geschehen. Jedoch ist diese Vorrichtung wenig in Gebrauch sondern allgemein wird die Satinirmaschine benutzt.

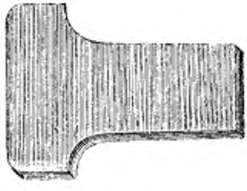


Fig. 81.
Achat zum Glätten der Papierbilder.

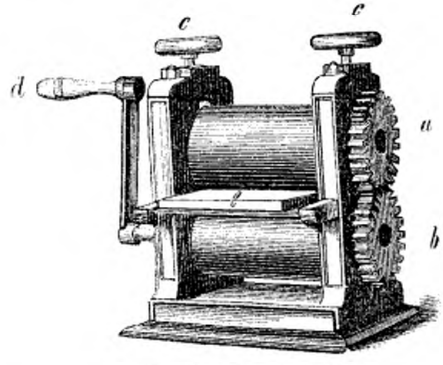


Fig. 82. Satinirmaschine.

Die Satinirmaschine besteht aus zwei Stahlwalzen $a\,b$, welche durch die Stellschrauben aneinander gerückt werden können. Sie werden durch die Kurbel d in Bewegung gesetzt und dann wird eine polirte Stahlplatte c, auf welche das Bild gelegt wird, hindurchgezogen. Die Walzen a und b müssen sorgfältig parallel gestellt werden.

Das Satiniren der Bilder geschieht auf folgende Weise:

Man legt die Stahlplatte auf starken Filzpappendeckel, die polirte Seite nach oben, auf diese das zu satinirende Bild und bedeckt dieses wiederum mit einem Bogen Papier. Diese vier Theile schiebt man nun zwischen die beiden Walzen und schraubt dieselben mittels der Spindel-

8) Dr. Stolze, Phot. Wochenbl. 1886. S. 235.

resp. mittels der Centralstellung so zusammen, dass die obere Walze einen hinreichend starken Druck auf die darunter liegende Pappe ausübt. Mittels Drehen der Kurbel werden nun die vier aufeinanderliegenden Theile durch die Walzen bis zum Ende durchgezogen; ist das Bild hiernach noch nicht hinreichend satinirt, so wiederholt man die Manipulation unter Anwendung von grösserem Druck der Centralstellung. Es ist nothwendig, zur Erhaltung der Maschine darauf zu achten, dass die zum Schmieren bestimmten Löcher stets hinreichend mit Baumöl oder Knochenöl versehen sind, damit bei starkem Druck keine Reibung der Maschinentheile entstehen kann, welche bei längerem Gebrauch nachtheilig werden würde. Die anzuwendende Pappe muss glatt sein, daher zu diesem Zwecke Saugpappe empfohlen wird.

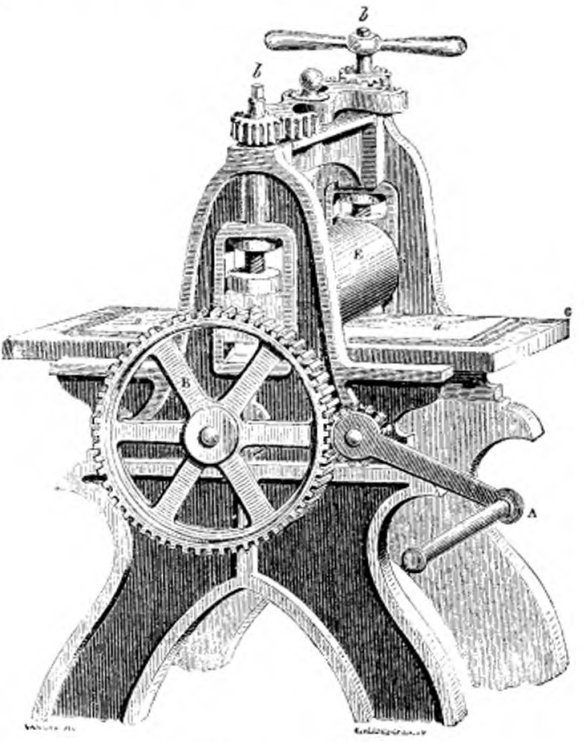


Fig. 83. Satinirmaschine.

Die in Fig. 83 dargestellte Satinirmaschine besteht aus einem gestählten Eisencylinder, dessen Polster in vertikaler Richtung beweglich sind, wozu ein oben angebrachter Doppelhebel dient. Die auf der einen Seite bewirkte Bewegung wird der andern durch ein Halbrad mit vorspringenden Zähnen mitgetheilt, doch müssen ganz kleine Bewegungen direct auf jeder Seite ausgeführt werden. Die Kopfstücke verschieben beim Drehen zwei Schrauben, welche die Polster in Bewegung setzen. Diese gleiten in Eisenleisten sanft und stetig auf und ab.

Die andere Abtheilung des Apparates besteht entweder aus einer gusseisernen Platte oder aus einer hochpolirten Stahlplatte oder aus einem sehr glatten lithographischen Steine. Ein grosses Rad, in dessen Zähne ein kleineres eingreift, welches von einem sehr langen Hebel bewegt wird, gibt diesem Theile eine Bewegung nach rückwärts und vorwärts.

Fig. 84 zeigt uns eine englische Satinirpresse, welche nach demselben Prinzipe wie die oben beschriebene construirt ist, mit dem ein-

zigen Unterschiede, dass die Polster besonders gestellt werden. Die Stahlplatte wird von einem Holzbrett getragen, welches auf einem Cylinder aus Gusseisen sich bewegt, der in unserer Figur nicht sichtbar ist.

Die zu satinirenden Bilder werden so auf die Stahlplatte gelegt, dass ihre Rückseite den Cylinder berührt.

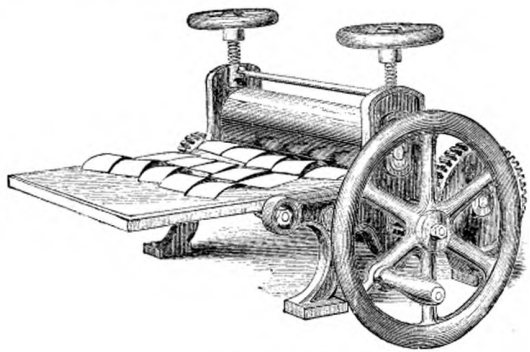


Fig 84. Englische Satinirpresse.

Fig. 85 zeigt eine Satinirmaschine mit Centralstellung, bei welcher die Näherung oder Entfernung der oberen Walze *a* und der unteren (in der Figur nicht sichtbaren) *b*, gleichzeitig mittels des Rades *c* erfolgt. Bei dieser Anordnung wird die parallele Stellung der Walzen nicht geändert, sobald sie einmal mittels der Stellschrauben *f f* eingestellt ist. Die Stahlplatte *d* ist fein polirt und das Bild wird mit der Albuminschicht darauf gelegt. Durch Drehen der Kurbel *e* wird das Bild durchgezogen.

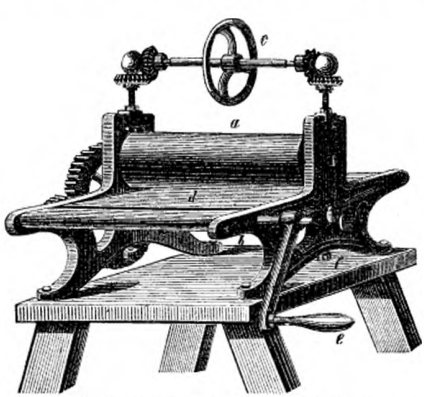


Fig. 85. Satinirmaschine mit Centralstellung.

Eine andere Form einer Satinirmaschine mit Centralstellung der Walzen ist in Fig. 86 abgebildet.

Für kleinere Bildformate ist die Construction der Satinirmaschine einfacher. Die Stahlplatte bleibt weg und man zieht die Bilder bloss durch zwei polirte Stahlwalzen.

In neuerer Zeit sind Heiss-Satinirmaschinen sehr beliebt geworden, bei welchen die Bilder über eine erhitzte polirte Stahlplatte gepresst werden, wodurch sie einen sehr hohen Glanz erhalten, der das Wachsen und Emailliren fast überflüssig macht.

Die in Fig. 87 oder Fig. 89 abgebildete Maschine wird mit vier Schrauben festgeschraubt.

Um die Maschine leicht reinigen zu können, ist bei neueren Einrichtungen die Walze *D* beweglich gemacht (Fig. 88), so dass man sie in die Höhe klappen kann.

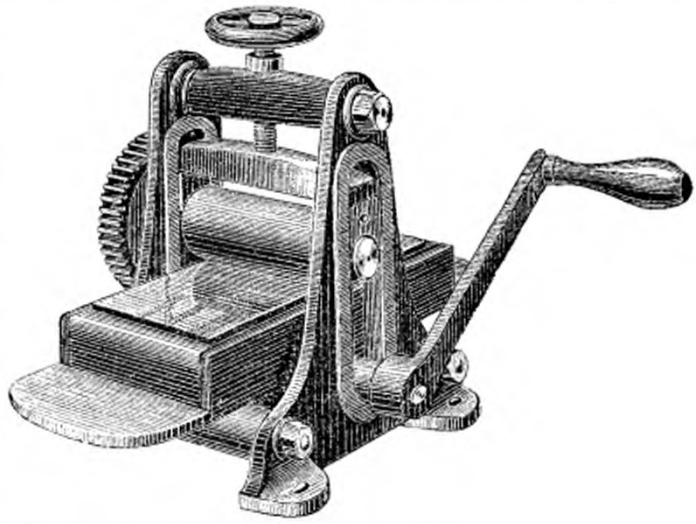


Fig. 86. Satinirmaschine mit Centralstellung.

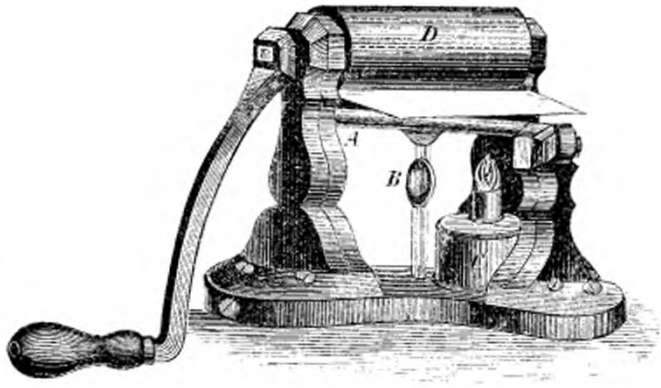


Fig. 87. Heiss-Satinirmaschine.

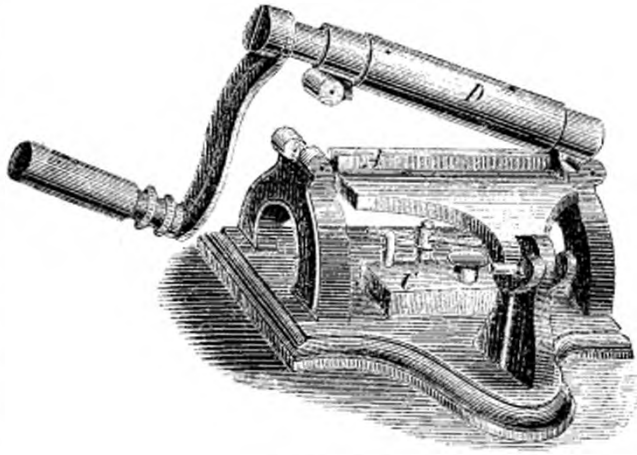


Fig. 88. Heiss-Satinirmaschine.

Vor dem Anheizen legt man einen zusammengefalteten Streifen Fliess-Papier zwischen Walze *D* und Metallschiene *A*, um zu verhüten, dass sie beim Heizen rostet. Zum Heizen bedient man sich der beigegebenen Spiritus-Lampe *C*. Die Metallschine muss soweit erwärmt werden, dass sie zischt, wenn man mit nassem Finger darüber streicht. Wenn die Bilder beim Satiniren blasig werden, so verkleinere man die Flamme, indem man den Docht mit dem beigegebenen Eisenstifte zurückdrückt. Zeigen sich beim Gebrauch der Maschine Schrammen auf der Bildfläche, so zieht man den Stift an der Kurbelseite heraus, klappt die Walze in die Höhe und putzt mit dem bei-

gegebenen Schmirgelholz, welches vorher geölt werden muss, die Metallschiene gehörig ab. Diese Operation kann während des Gebrauchs selbst gemacht werden, ohne dass die Arbeit dadurch auf längere Zeit unterbrochen zu werden braucht. Man kann auch einen auf der unteren Seite gewachsten Streifen Carton von der Breite der Walze durchsatiniren, um Schmutz und Fasern, welche zuweilen auf dem Metall sitzen bleiben, zu entfernen. Endlich lässt sich die Metallschiene auch mit Oelstein glätten.

Zu jeder Maschine gehört ein Stift zum Stellen der Schraube *B*, eine Lampe, Schrauben, Schmirgelholz, Seife und Wachs.

Die Walze muss vor dem ersten Gebrauch gründlich gereinigt werden, ebenso die Metallschiene. — Zum Reingen eignet sich Aether am besten. Ferner muss der Kleister zum Aufziehen sehr gut sein und gleichmässig aufgetragen werden, sonst gibt es Blasen.

Beim Heizen beschlägt die Walze und muss daher trocken gerieben werden.

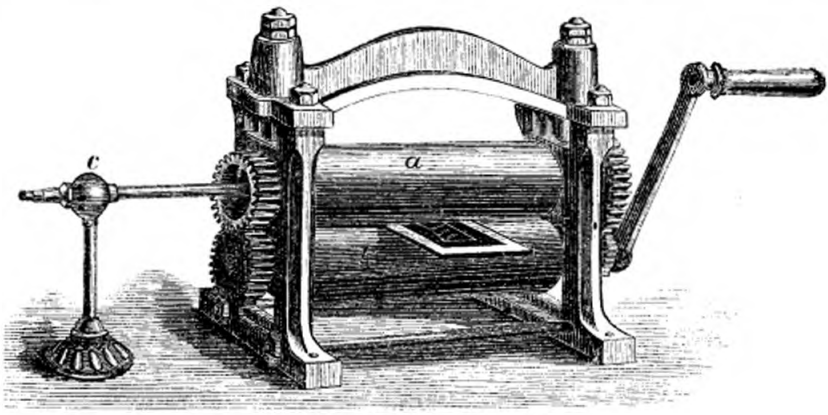


Fig. 89. Heiss-Satinirmaschine.

Die auf Carton geklebten Bilder müssen vor dem Durchziehen mit einer Auflösung von feiner weisser Seife (Venetianer-Seife) in Alkohol mittels eines Läppchens abgerieben und getrocknet werden. K. Schwier benutzt als Tinctur zum Heiss-Satiniren (sog. „Lubricator“) eine Lösung von 1 Theil Cetaceum (Wallrossfett), 1 Theil Oelseife und 100 Theile Alkohol (in der Wärme gelöst).

In neuerer Zeit gibt Marion in London den Heiss-Satinirmaschinen die Gestalt von Fig. 89. Es sind zwei Stahlwalzen (*a b*), wovon die obere hohl ist; ein Gasbrenner (*c*) wird im Innern der Walze (*a*) entzündet und erwärmt sie.

IV. Bombée- oder Camée-Bilder.

Bombée- oder Camée-Bilder sind oval copirte, medaillonartige Porträte, welche mittels Pressen erhaben geprägt werden. Diese Bildform war zu Beginn der Siebzigerjahre besonders gebräuchlich. Die Bilder werden mit Gelatine (nebst etwas Glycerin) „emaillirt“ und in Hohlform von Fig. 90 und dann in eine hölzerne Schraubenpresse (s. S. 139) gebracht; besser sind eiserne Pressen (Fig. 91) mit entsprechenden Schablonen.

Camee- oder Medaillon-Bilder mit mattem Rand erhält man, wenn man das Bild im Oval druckt, einen Tonrand anbringt und gelatinirt. Dann schneidet man aus Sand-Papier eine Schablone aus, so dass nur der Rand (nicht aber das Bild) bedeckt ist und zieht durch die Satinirmaschine[9]).

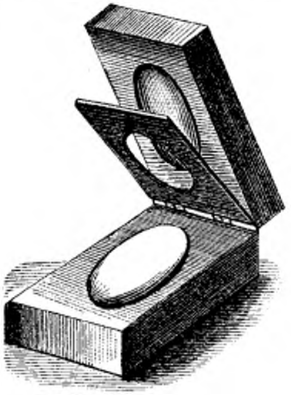


Fig. 90. Hohlform.

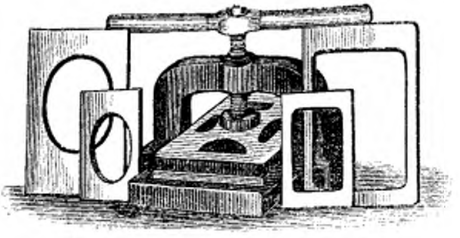


Fig. 91. Eiserne Schraubenpresse.

Plaque-Bilder auch Majolika-Bilder genannt, sind vignettirte Cabinet-Bilder auf weisser runder Fläche, umgeben von grauem Rand; sie sind tellerartig vertieft gepresst. Man bedient sich der Camée-Presse und eigener Hohlformen.

V. Retouchiren und Poliren der Papierbilder.

Nach dem Satiniren werden die Abdrücke retouchirt, um kleine Fehler (Punkte etc.) zu verbessern. Man bedient sich Wasserfarben (mit starkem Gummi oder Eiweissgehalt) oder auch des Bleistiftes. Wenn man die betreffende Stelle mit gepulverter Ossa Sepia matt schleift greifen die Farben gut an.

Häufig werden sie mit Anilinfarben oder Wasserfarben colorirt.

Jean Baptiste Germeuil-Bonmaud in Paris liess im Jahre 1878 ein Verfahren zur Herstellung colorirter Bilder patentiren, welches darin besteht, dass man zuerst auf gesilbertem Albumin-Papier einen schwachen Abdruck macht und fixirt, ihn mit Aquarellfarben und Gummi colorirt, neuerdings mit gesalzenem Eiweiss überzieht, silbert und das Bild abermals unter demselben Negativ dem Lichte aussetzt. Durch das Zwischenlegen der Farbenschicht zwischen zwei Albuminschichten (wovon jede unlöslich ist) sollen sehr hübsche Effecte erzielt werden[10]).

Die Copien werden schliesslich mit einem Firniss oder Glanzwachs (sog. „Cerat") polirt.

Das Glanzwachs stellt man her aus Wachs und Terpentinöl oder Lavendelöl[11]). Zusatz von etwas Harzfirniss wirkt günstig und erhöht den Glanz. Statt Wachs kann man Erdwachs benutzen[12]).

9) Dunmore, Phot. Archiv. 1876. S. 19.

10) Phot. Archiv. 1879. S. 102.

11) Belloc nahm gleiche Theile Wachs und Lavendelöl (Kreutzer, Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3, S. 20).

12) Ashman, Phot. Archiv. 1885, S. 176.

Der Verfasser benutzt folgende Mischung: 100 g weisses Wachs werden geschmolzen und eine Mischung von 100 g rectificirtem Terpentinöl mit 4 g dickem Dammar-Firniss[13]) hineingerührt. Die Mischung soll salbenartig sein; ist sie zu hart, so fügt man Terpentinöl zu[14]).

Auch eine Lösung von Wachs in Aether; Mischungen von Wachs mit Seife[15]) und andere Zusammensetzungen mit Wachs und Gummi Elemi[16]) oder Copalfirniss[17]) wurden empfohlen.

Man bringt etwas Cerat auf ein Stück Flanell oder Leinwand und verreibt es rasch, bis die Streifen verschwunden sind. Mit der Zeit schlägt das Glanzwachs in das Bild ein und muss neuerdings aufgetragen werden.

Weniger gebräuchlich ist das Uebergiessen oder Bestreichen der Abdrücke mit Firnissen[18]).

VI. Gelatiniren oder Emailliren der Bilder.

Um auf den Albuminbildern eine spiegelglänzende Oberfläche zu erzeugen, welche mitunter Modesache ist, ertheilt man ihnen die polirte Oberfläche des Spiegelglases durch Anpressen (s. S. 139) oder eine eigenthümliche Methode des Gelatinirens, welche man auch Emailliren nennt.

Die fertigen, ziemlich dunkel (kalt purpurschwarz) getonten Bilder werden retouchirt; ist viel mit Wasserfarbe retouchirt worden, so deckt man die Stellen oder das ganze Bild mit Rohcollodion, damit die Farbe im Gelatinebad nicht auflöst.

Andererseits reibt man eine gut polirte Spiegelglasplatte mit Talk- oder Wachs-Benzin-Lösung gut ab, umrandet mit Eiweiss oder Benzin-Kautschuk (s. Bd. II, S. 143), damit die Collodionschicht am Rande haftet. Man trägt nun das Collodion (1 Theil Pyroxylin, 50 Theile Alkohol, 75 Theile Aether und ein wenig Ricinusöl) auf, lässt sie 6 Stunden oder einen Tag stehen und nun sind sie zum Auflegen der Bilder bereit.

---

13) Lösung von Dammarharz in Terpentinöl.

14) Eder, Jahrb. f. Phot. 1887. S. 367.

15) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 73.

16) Z. B. Adam Salomon's Wachsmischung: 100 Theile Wachs, 2 Theile Gummi Elemi, 40 Theile Benzol, 60 Theile Lavendelöl, 3 Theile Spicköl (Pizzighelli, Phot. f. Amateure. 1886. S. 357). — Wothly schmolz 90 Theile Wachs, 30 Theile Elemiharz, fügte Lavendelöl bis zur Salbenconsistenz und dann 2 Theile alkoholische Schellacklösung hinzu (Haugh's Repetitorium d. Phot. 1875. S. 125).

17) M. Lyte, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 7.

18) Als Papierbilderfirniss benutzt Dr. Jacobsen eine Lösung von 1 Theil gewöhnlicher Harzseife in 10 Theilen Alkohol, womit das Bild überrieben wird. — Ein anderer Lack besteht aus: 80 Theilen Schellack, 16 Theilen Mastix gelöst in 240 Theilen starkem Alkohol, worauf man 1 Theil Copaivabalsam, 1 Theil Canadabalsam zusetzt; man giesst den Lack auf und lässt horizontal trocknen. — Oder: Man schüttelt 20 Theile Kampfer und 80 Theile gepulvertes Copalharz mit 250 Theilen Aether, bis letzterer theilweise gelöst ist und giesst 90 Theile Alkohol und 5 Theile Terpentinöl zu. Nach mehrtägigem Stehen giesst man die obere Schicht ab (Liesegang a. a. O.).

Die Bilder werden in eine lauwarme klare filtrirte Gelatinelösung (1 : 8) untergetaucht und nach $^1/_2$—1 Minute herausgenommen und (ohne abtropfen zu lassen) auf die vorher erwärmte collodionirte Glasplatte zerlegt. Die Eiweissschicht kommt auf die Collodionschicht zu liegen und man drückt beide zusammen[19]). Blasenbildung ist völlig zu vermeiden. Dann trocknet man in einem mässig warmen Zimmer[20]). Nach 12—15 Stunden sind die Papiere trocken. Man schneidet die Ränder mit einem scharfen Messer ein und hebt das Bild ab.

Neben der Methode des Gelatinirens der Papierbilder, welche die wirksamste aber auch die umständlichste Methode ist, kann man auch mittels des Collodionirens den Albuminbildern eine spiegelglatte Oberfläche ertheilen.

Nach England und Liesegang[21]) reibt man eine Glasplatte mit einer Wachs-Benzin-Lösung ab, giesst Rohcollodion auf, taucht die Platte nach dem Erstarren des Collodions in Wasser. Andererseits taucht man das Papierbild in Wasser, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat; sobald das Collodion, sowie das Albuminbild das Wasser angenommen haben, presst man letzteres auf die collodionirte Glasplatte, trocknet mit Fliess-Papier ab, überstreicht mit der Hand und lässt freiwillig trocknen. Man schneidet die Ränder ein und löst ab. Die Bilder gewinnen viel Glanz und grössere Tiefe. Die Bilder verlieren beim Aufkleben zwar wieder etwas an Glanz, behalten aber ihre Brillanz (Tiefe), was unter Umständen ein Vortheil gegenüber dem Gelatiniren ist, da nicht immer die stark spiegelnde Oberfläche beliebt ist.

Farbige (colorirte) Photographien können mit Gelatine emaillirt werden, wenn man dieselben mit Rohcollodion übergiesst und dann mit Hilfe eines Pinsels mit Gelatine überzieht, trocknet und dann unter Wasser auf Glas presst[22]).

VII. Fehler beim Copirprocess.

Kraftlosigkeit. Das Negativ ist zu durchsichtig oder das Silberbad zu schwach (siehe oben). Es fehlt dem Papiere an Leimung.

Zu grosse Kraft, d. h. zu grosser Gegensatz zwischen Licht und Schatten. Das Bild ist hart.

Mehliges Aussehen der albuminirten Bilder im Tonbade. Dieser Fehler zeigt sich häufig beim Albumin-Papier, selten beim einfach gesalzenen Papier. a. Eine Ursache kann im Alter des Albumin-Papiers liegen. b. Eine zweite mag aus der Natur des Papiers herrühren. Diesem Uebelstande kann man abhelfen, indem man vor dem Tonen das Papier etwa zehn Minuten in ein Bad legt, welches auf

19) Die Rückseite der Papiere reinigt man mit einem in warmes Wasser getauchten Schwamm.

20) Mitunter lösen sich die Ränder der Bilder ab. Man vermeidet dies, wenn man die Glasplatte mit den Bildern sofort nach dem Anpressen auf ein Tuch mit kalten Wasser legt, damit die Gelatine rasch erstarrt.

21) Phot. Archiv. 1881. S. 71; 1883. S. 7.

22) Ochs, Phot. Corresp. 1873. S. 26.

300 g Wasser 7 g essigsaures Natron enthält. Darauf lässt man abtropfen und bringt die Bilder in das Goldbad.

Weisse marmorartige Flecke. Ungenügende Einwirkung des Silbernitrats, weil das Papier zu kurze Zeit auf dem Silberbade war.

Schwarze marmorartige Flecke. Reduction des Silbers durch mechanische Unreinigkeiten an der Oberfläche des Silberbades.

Schwarze Flecke bei durchfallendem Lichte. a. Mechanische Verunreinigungen des Papieres (Metallpartikeln s. S. 54), die schon nach dem Silbern sichtbar werden. b Ungenügendes Fixiren (siehe oben).

Das Bild ist gelb in den Weissen und sieht verblichen aus. Fehler im Gesammtverfahren, wie schlechtes Tonbad, altes Fixirbad etc.

Die Bilder tonen nicht im Goldbade. a. Erschöpfung des Goldbades. b. Schlechte Qualität des Papiers. c. Allzu niedrige Temperatur. d. Im Positivsilberbade war zuviel Säure enthalten oder es enthielt Jodsilber.

Das Papier stosst beim Silbern das Silberbad ab. Dies rührt von zu grosser Trockenheit der Albuminschicht her (s. S. 74).

Die Albuminschicht wird rissig. Gegenmittel: Die Copien werden gleich feucht aufgeklebt (s. S. 136).

Eine mehr oder weniger matte rothe Farbe beim Herausnehmen aus dem Copirrahmen. Zu konzentrirtes Salzbad oder zu schwache Silberlösung.

Das Bild ist nach dem Fixiren roth. Ungenügendes Tonen.

Das Bild ist nach dem Fixiren blau. Zu starkes Tonen.

Die gefärbten und fixirten Bilder zeigen rothbraune Flecken und Streifen. Die Bilder klebten im Goldbade aneinander. Die Copien wurden mit fettigen oder unreinen Händen angefasst, so dass sie sich ungleichmässig vergolden (dieser Fehler ist schon im Goldbade sichtbar).

Blasen unter der Albuminschicht. Beim Auswaschen der Albuminbilder nach dem Fixiren entstehen mitunter „Blasen“ (Pocken oder Masern), indem sich die Albuminschicht vom Papiere abhebt. Beim Trocknen legen sie sich wieder an und hinterlassen aber Spuren. Als Ursache dieser Erscheinung wird ungleichmässige Ausdehnung der Schichten oder Entwicklung von Gasen aus sauren Bädern und hartem Wasser, das kohlensauren Kalk enthält (D. Just[23]), angesehen. Nach Grüne u. A. ist die Erscheinung auf starke Endosmose des Fixirnatrons in reines Wasser aufzufassen, welche die Schichte hebt[24]),

23) E. Just, Phot. Corresp. 1881. S. 285.

24) Phot. Mitth. Bd. 13. S. 209.

Schnauss[25]) gibt eine Zusammenstellung der Ansichten verschiedener Practiker über Blasenbildung: „Haugk sagt, die Blasen zeigen sich nur an solchen Papieren, die an zu heissen Tagen albuminirt wurden; ein etwas feuchtes Papier albuminirt zeigt diese Blasen nicht. — Liesegang empfahl früher: Langes Schwimmen auf dem Silberbade. Auch über die Stärke des Silberbades ist man nicht einig, einige empfehlen starkes, andere schwaches als Gegenmittel. — Carey Lea: Einschaltung eines verdünnten Fixirbades zwischen Fixiren und Auswaschen. — Henderson suchte die Ursache in zu stark geleimtem Papier, so dass das Albumin nicht eindringen kann. — Dunmore: Eintauchen des Papieres nach dem Silbern in starken Alkohol.

Nach Schnauss[26]) wird die Blasenbildung befördert durch: Starkes Albuminiren der Schicht; — alkalische Bäder; — unvollständiger Coagulirung der Eiweisschichte oder nicht völliger Adhäsion des Eiweisses an der Papierfläche — durch zu starke Fäulniss des Eiweiss — ferner: durch zu concentrirte Fixirlösungen[27]) und warme Lösungen.

Stark alkalische Goldbäder, sehr concentrirte Fixirnatronlösung befördert die Blasenbildung.

Sehr stark albuminirtes Papier bildet leichter Blasen; sind alle Bäder völlig neutral oder schwach alkalisch, so wird der Blasenbildung entgegengewirkt.

Gegenmittel: Man legt die Copien nach dem Vergolden in Weingeist, bis sie glasig werden, wäscht mit Wasser und fixirt dann[28]). — Oder: Man gibt auf 100 Theile Fixirbad 6 Theile Weingeist[29]).

Oder: Zusatz von $^1/_2$ Proc. Ammoniak zum Fixirbade[30]) (Vergl. S. 124).

Man empfahl auch blasiges Papier in schwachen Fixirbädern (1 : 30) durch 20 Minuten zu fixiren oder die in starken Fixirbädern fixirten Bilder allmählich in 2fach, 4fach, 8fach verdünnte Lösung und reines Wasser zu legen[31]) oder die Abdrücke vor dem Tonen und nach dem Tonen wieder in Kochsalz-Lösung zu bringen, welches Mittel aber nicht immer sicher wirkt[32]) oder man benutzt eine Mischung von Alaun und Kochsalz.

Man hat auch empfohlen die Bilder nach dem Vergolden zuerst in schwache Kochsalzlösung[33]) oder Alaunlösung zu bringen[34]) und dann erst zu waschen.

---

25) Phot. Corresp. 1873. S. 192; aus Phot. Archiv.

26) Phot. Corresp. 1887. S. 193; aus Phot. Archiv.

27) Friedrich, Phot. Corresp. 1873. S. 27.

28) Henress und Weise, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 305. Liesegang, Der Silberdruck. 1884.

29) Bernitz, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. Taylor, Phot. Corresp. 1876. S. 238.

30) Henress und Weise, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 305. Scharwächter, Phot. Mitth. Bd. 14, S. 30.

31) Roloff, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 209. — Dadurch sollen die endosmotischen Erscheinungen gemildert werden.

32) H. W. Vogel, Lehrbuch der Phot. 1878. S. 355.

33) Phot. Corresp. 1883. S. 172.

34) Hinsey, Phot. Arch. 1876. S. 251.

VIII. Abschwächen zu dunkler Albumincopien.

Zu dunkel copirte Abdrücke werden meistens bei Seite gelegt und in die Rückstände gegeben. Man kann sie jedoch noch brauchbar machen, wenn man sie mit einem der unten angegebenen Mittel abschwächt.

Nach Adam Salomon[35]) legt man die Abdrücke in eine Lösung von 0,6 g Cyankalium, 10 Tropfen Ammoniak und 1 l Wasser; dann wäscht man sie, vergl. S. 14.

Spiller zieht folgende Methoden dem Abschwächen mit Cyankalium vor. Das vergoldete Bild wird vor dem Fixiren in ein Bad von A) 1 Theil Kaliumbichromat, 6 Theilen Salzsäure und 480 Theilen Wasser, welches vor dem Gebrauch mit B) 20 Theilen Wasser verdünnt ist, gelegt. Bei der Einwirkung bildet sich Chlorsilber, welches sich beim Fixiren löst. — Leichter zu controliren ist das Bad, wenn man es nach dem Fixiren anwendet, dann muss aber in obiger Vorschrift Salpetersäure statt Salzsäure genommen werden, damit sich bei der Reaction lösliches salpetersaures Silber bildet[36]).

Man kann auch die Farmer'sche Lösung von rothem Blutlaugensalz und Fixirnatron (s. Bd. III, S. 254) zum Abschwächen der fixirten Copien benutzen, wie zuerst J. Carbutt[37]) angab. Man löst 30 g Fixirnatron in 500 ccm Wasser und fügt einige Tropfen bis mehrere Cubikcentimeter einer gesättigten Lösung von rothem Blutlaugensalz hinzu, worin die Copien bald lichter werden. Schliesslich wäscht man mit viel Wasser.

IX. Das Vergilben und Verblassen der Silberdrucke.

Die Silberdrucke, und zwar sowohl Bilder auf Salz-Papier, Stärke- als besonders auf Albumin-Papier, erleiden häufig mit der Zeit eine Veränderung, indem sie zuerst in den Weissen und Halbtönen gelblich werden und das Bild allmählich verblasst und zum Schluss fast völlig verschwindet.

Es erleiden jedoch nicht alle Silberdrucke diese Veränderung gleich rasch. Manche, welche ohne Sorgfalt hergestellt und aufbewahrt werden, vergilben schon nach wenigen Monaten; andererseits hat man Silberdrucke auf Albumin- oder Salz-Papier schon 30 Jahre lang unverändert aufbewahrt — ein Beweis, dass das Verblassen der Silberdrucke nicht nothwendig erfolgen muss, sondern durch verschiedene Nebeneinflüsse bewirkt wird.

35) Year-book of Phot. 1887. S. 207.
36) Phot. Mitth. Bd. 20, S. 124.
37) Phot. Archiv. 1885. S. 33.

Die wahre Natur der gelben Silberverbindung in verblichenen Photographien ist noch unbekannt, wohl aber kennt man verschiedene Ursachen seiner Entstehung.

Hierbei spielt der Schwefel oder veränderliche Schwefelverbindungen eine Hauptrolle und Feuchtigkeit unterstützt das Verblassen bedeutend; auch Säuren (saurer Kleister, Alaun etc.) und Unreinigkeiten in dem Carton, auf welchen die Bilder aufgespannt sind, können die Ursache des Vergilbens sein.

Vergoldete Silberdrucke halten sich besser als nicht vergoldete, jedoch sind sie durchaus nicht geschützt vor dem Verblassen, ohne jedoch völlig zu verschwinden[38]). — Durch verschiedene Beobachtungen ist es wahrscheinlich gemacht, dass Eiweissbilder eine sehr grosse Haltbarkeit erlangen, wenn sie in einem Bade, das gleichzeitig unterschwefligsaures Natron und Chlorgold enthält, vergoldet werden. Ayres[39]) legte 1884 der London and Provincial photographic Association Albuminbilder vor, welche vor 25 Jahren hergestellt und in einem solchen Goldbade getont waren; sie waren völlig frisch und nicht vergilbt; dasselbe bestätigten Whaite und Liesegang[40]) an 20 oder 30 Jahre alten Bildern. Bilder, die mit dem alkalischen Goldbade getont waren, vergilbten inzwischen in kürzerer Zeit. Natürlich muss das gemischte Gold- und Fixirbad frisch sein, da es sich sonst zersetzt, eine schwefelnde Wirkung auf das Silberbad äussert und dieses wohl schön färbt, aber dem raschen Verbleichen zuführt.

Am wenigsten haltbar sind die in sauren Natronbädern ohne Gold durch blosse Schwefelung getonten Copien[41]).

Bilder, welche in altem oder zu sehr mit Silbersalzen gesättigtem Fixirnatron fixirt wurden, sind dem Verderben ausgesetzt; der Grund liegt in der schwefelnden Wirkung solcher Bäder (s. S. 113), ferner in der unvollständigen Entfernung der löslichen Silbersalze durch das ungenügende Fixirmittel, indem sich schwer lösliches unterschwefligsaures Silberoxydnatron (s. S. 123) bildet, wodurch die Copien im Lichte nachgilben.

Carey Lea hob 7 Jahre lang eine Anzahl verschieden getonter Silberdrucke auf, um ihre Dauerhaftigkeit zu erproben. Er erklärte, dass sich sämmtliche Drucke ohne Ausnahme dauerhaft erwiesen hatten und dass, wenn Silberdrucke gelb würden,

38) Bekanntlich besteht das Bild auf vergoldeten Silberdrucken nur zum kleineren Theile aus Gold (s. S. 22).

39) Phot. Archiv. 1884. S. 61.

40) Ebendaselbst.

41) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 217.

die Schuld einzig und allein an der nachlässigen Behandlung läge, indem man eine zu grosse Anzahl Bilder in eine kleine Quantität Fixirbad brachte[42]).

Dawson fand, dass Bilder auf Albumin-Papier leichter als solche auf Salz-Papier und diese leichter als solche mit der Silberoxydammoniak-Methode durch äussere Einflüsse angegriffen werden, obwohl die ersteren der Vergoldung bedürfen, die letzteren nicht (Phot. Wochenbl. 1886, S. 257).

Bilder, welche auf Jod-, Brom- oder Chlorsilber mittels Hervorrufung hergestellt sind, erweisen sich in den meisten Fällen haltbarer[43]). Wahrscheinlich widersteht das gröbere Korn des reducirten metallischen Silbers besser den chemischen und atmosphärischen Einflüssen, als die zarteren Albuminbilder, welche ihre dunkle Färbung zum Theile einem Gehalte an organischer Substanz oder einem Silbersuboxyd (s. S. 20) verdanken.

In den meisten Fällen ist das mangelhafte Auswaschen des unterschwefligsauren Natrons aus den Bildern der Grund des Vergilbens. Z. B. werden Albuminbilder, welche durch Aneinanderkleben oder Hohlliegen beim Waschen stellenweise noch Fixirnatron enthalten, gelbe Flecken bekommen[44]).

Nach Davanne und Girard (a. a. O.) führt jedes Agens, aus welchem sich Schwefel abscheidet, das Verblassen der Bilder herbei, das um so vollständiger eintritt, je mehr die Feuchtigkeit Zutritt hat. Die geschwefelten Bilder erscheinen gelb, während sonst das Schwefelsilber schwarz ist, was man durch feine Vertheilung oder geänderten Molecularzustand[45]) oder Existenz eines hypothetischen neuen Schwefelsilbers von höherem Schwefelgehalt[46]) zu erklären sucht.

Die chemische Analyse weist in allen vergilbten Photographien Schwefel nach, ferner in solchen, welche in einem schwefelnden Bade (altes Fixirnatron, Fixirnatron mit Säuren gemischt etc., s. S. 111) getont wurden, während in Bildern, welche gut in Fixirnatron fixirt wurden, nur unbedeutende Spuren von Schwefel nachzuweisen sind (Davanne und Girard[47]).

Andere fassen die Gelbfärbung der Bilder als gleichzeitigen Schwefelungs- und Oxydationsprocess auf, wobei sich schwefelsaures Silber bilden soll[48]). In der That

42) Phot. Mitth. 1877. Bd. 8, S. 264.

43) Entwicklungsbilder auf Silbersalzen mittels Gallussäure sind haltbarer als Albuminbilder (Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 217. Steinthal, Phot. Archiv. 1868. S. 279). — Entwicklungsbilder auf Bromsilber- oder Chlorsilbergelatine-Emulsion scheinen viel haltbarer zu sein als Albuminbilder (Brit. Journ. Phot. 1886. S. 582. Phot. Wochenbl. 1886. S. 408). — Albuminbilder vergilben in Schwefelwasserstoffgas schon nach 24 Stunden gänzlich, Bilder auf Bromsilbergelatine-Papier (mit Eisenoxalat hervorgerufen) zeigen kaum eine Spur einer Aenderung. Weniger haltbar sind directe Copien auf Chlorsilbergelatine-Papier ohne Entwicklung (E. Vogel, Phot. Mitth. Bd. 23, S. 325).

44) Prümm, Phot. Mitth. 1876. Bd. 13, S. 82.

45) Davanne und Girard a. a. O.

46) Sutton, Phot. Notes. 1857. S. 362. Kreutzer, Jahresber. f. Phot. 1857. S. 466.

47) Bull. Soc. franç. 1855—1856. Barreswil und Davanne, Phot. Chemie. 1863. S. 355.

48) Wawra, Phot. Corresp. 1865. S. 260.

zerstört Ozon rasch das Bild (s. S. 22). Jedoch kann in den gewöhnlichen vergilbten Bildern wohl das normale Silbersulfat nicht vorhanden sein, weil es sich sonst in Wasser auflösen müsste, was nicht der Fall ist.

Hardwich[49]) zeigt, dass Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide das Bild anfangs dunkler färben, aber bei Zutritt von Feuchtigkeit bald zum Vergilben bringen. Ebenso bewirkt ein Gehalt der Bilder an unterschwefligsaurem Natron (in Folge schlechten Auswaschens) ein allmähliges Vergilben, indem das unterschwefligsaure Salz mit der Zeit das Silberbild zerstört. Sehr beschleunigend wirkt hierbei Feuchtigkeit; ferner Verbrennungsproducte von Leuchtgas (SO_2).

Crookes macht 1857 aufmerksam, dass das Vergilben der Copien wohl vom Entstehen einer Schwefelverbindung herrühren könne, aber nicht müsse (Liverpool, Phot. Journ. 1857. S. 234. Kreutzer, Jahresber. 1857. S. 234). In der That hat Vernier schon 1856 gezeigt, dass sich Copien, welche man durch Schwefelung in einem mit Essigsäure angesäuerten Fixirnatronbad färbte und dann in ein alkalisches Fixirbad legte und gut wusch, durch 7 Jahre unverändert und in voller Kraft erhielten (Lumière. 1858. S. 72. Cosmos. Bd. 9, S. 208. Kreutzer, Jahresber. 1856. S. 43).

Sehr oft ist der Carton schuld am Verblassen und Vergilben der Bilder. Unaufgezogene oder bloss am Rande aufgeklebte Bilder halten sich viel besser[50]). Auf Carton geklebte gehen meistens rascher zu Grunde. Offenbar wirken fremde Salze im Carton mit der Zeit schädlich auf das Silberbild.

Die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron im Carton, wozu es von den Fabrikanten als „Antichlor" gegeben wird, ist wiederholt nachgewiesen worden und wurde schon von Lyte als Grund des Verbleichens der Bilder angegeben[51]). (Ueber die Probe im Carton auf Fixirnatron s. S. 131.)

Auch dunkle Cartons, welche mit sauern oder salzigen Farbbrühen gefärbt wurden, können schädlich wirken.

Broncestäubchen am Carton, vom Aufdrücken der Firma und Verzierung in Bronce herrührend, können die Ursache der partiellen Zerstörung des Albuminbildes sein. Roloff zeigte 1876 ein Bild im Berliner Verein zur Förderung der Photographie vor, welches er auf einen mit einer Broncelinie versehenen Visitkarten-Carton so geklebt hatte, dass die Broncelinie mit überklebt war. Dieselbe hatte an der betreffenden Stelle das Silber des Bildes zerstört und markirte sich rings herum als eine helle Linie. Diese Veränderung war nach etwa 6 Monaten eingetreten[52]).

Mitunter kann wohl auch der Fall eintreten, dass die Papiermasse an und für sich vergilbt, in diesem Falle würde jedoch das Bild nicht verblassen.

Ueber das rasche Vergilben des Papiers stellte J. Wiesner Versuche an, welche ergaben, dass die Papiere, welche Holzfaserstoff enthalten, im Lichte unter Oxydation sich stark gelb färben. Besonders wirksam sind die blauen und violetten Strahlen, während die weniger brechbaren Strahlen von geringem Einflusse sind. Deshalb ist Gaslicht fast ohne Einfluss auf das Vergilben. In der Toricelli'schen Leere zeigt das Papier im Sonnenlichte selbst nach Monaten kein Vergilben. (Dingl. Polytechn. Journ. 1886. S. 261 u. 386.)

49) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 212.

50) Brother's theilt die Beobachtung mit, dass unaufgeklebte Salzpapierbilder nach 30 Jahren unverändert waren, während dieselben auf Carton geklebt zerstört waren (Phot. Archiv. 1874. S. 33).

51) Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1863. Bd. 7, S. 66.

52) Phot. Mitth. Bd. 13, S. 81. — Junghans, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 82.

X. Wiederherstellung vergilbter Bilder.

Davanne und Girard empfahlen im Jahre 1855 zur Wiederherstellung vergilbter Papiercopien ein Bad von 5 g Chlorgold in 1 l Wasser und etwas Salzsäure, worin die Bilder 3—4 Stunden bleiben und dann nochmals mit Fixirnatron fixirt werden[53]).

Zur Wiederherstellung vergilbter Photographien (Albumin- oder Chlorsilberbilder) empfiehlt Lemling[54]), das Bild mit warmem Wasser vom Carton abzulösen, die Rückseite sorgfältig zu reinigen und dann mit einer Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 600 Theilen Wasser zu behandeln. Die Lichter werden hell, die Schatten röthlich. Die Behandlung gelingt immer, wenn die Bilder ursprünglich in einem Goldbade vergoldet worden waren.

Von vergilbten Bildern kann man in der Regel durch eine neuerliche photographische Aufnahme brauchbare Copien erhalten, weil die gelbliche Färbung des verblassten Bildes in der Photographie dunkel wiedergegeben wird.

XI. Das Verziehen der Papierbilder.

Jedes Papierbild erleidet beim Behandeln in verschiedenen Bädern und beim Aufkleben und Streichen auf Carton ein mehr oder weniger bedeutendes Verziehen.

Eiweiss-Papier zieht sich nach dem Trocknen stärker zusammen als Arrow-root-Papier[55]). Am stärksten verändert sich doppelt albuminirtes Papier. Prümm fand, dass ein Bogen sich im Wasser in der Breitenrichtung um 15—20 mm ausdehnte, d. i. 3—4 Proc., in der Längsrichtung aber nicht[56]).

Das Verziehen des Papieres geschieht fast ausschliesslich nach einer Richtung und zwar der Länge nach, d. i. in der Richtung des fortlaufenden aus der Maschine kommenden Bandes[57]).

Am stärksten ist die Ausdehnung der Albuminbilder, wenn man die Bilder bald nach dem Wässern aufklebt, ehe das Papier völlig trocken geworden ist[58]). Lässt man die Bilder nach dem Wässern völlig trocken

---

53) Bullet. de la Société franç. de Phot. 1855. S. 98.

54) Lemling, Die Photographie im Dienste der Industrie. Neuwied u. Leipzig. 1886.

55) Reyländer, Phot. Mitth. Bd. 3, S. 316; aus Phot. News. 1877.

56) H. W. Vogel, Lehrb. d. Phot. 1878. S. 359. Lindner, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 29. Traut, Phot. Mitth. Bd. 21, S. 207.

57) Traut, Phot. Mitth. Bd. 21, S. 206. Lindner, Vogel's Lehrb. d. Phot. 1878. S. 358.

58) Myer, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 103.

werden und zieht sie dann auf Carton auf, so ist von einer Verziehung kaum etwas zu bemerken[59]).

Ueber das Verziehen von Papierbildern nach verschiedenen Processen, gibt H. W. Vogel[60]) folgende Tabelle. Die getrockneten Bilder von 100 × 147 mm wurden mit Stärkekleister bestrichen und sie dehnten sich hierbei in folgender Weise aus:

	In der Breite:	In der Länge:
Cyanotypie	2 mm	1 mm
Anilinbild	0 „	1 „
Uranbild	0 „	2 „
Pigmentdruck (einfache Uebertragung)	0 „	1 „
Pigmentdruck (doppelte Uebertragung auf Glas und Papier)	0 „	$^1/_2$ „
Gew. Albuminbild	0 „	$3^1/_2$ „

Es dehnten sich also Pigmentbilder am schwächsten, Eiweissbilder am stärksten.

Im British Journal of Photography bezieh. im Photographischen Wochenbl. 1885. S. 300 u. 308 wurde in einer Reihe von bemerkenswerthen Versuchen die Dehnbarkeit von photographischem Roh-Papier (sogen. Rives-Papier) erprobt und dabei besonderer Werth darauf gelegt, festzustellen, in wie fern mechanische Dehnung beim Aufkleben des Papieres auf Carton auf die Verzerrung des Bildes einen Einfluss hat. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die freiwillige Verzerrung des Papieres geringfügig ist, verglichen mit der, welche durch das Dehnen beim Aufziehen so häufig hervorgebracht wird und das besonders in der Breite stark wirkt. Es zeigte sich, dass die Verzerrung am geringsten ist, wenn man das Papier mit Kleister bestreicht, trocknen lässt und dann mit feuchtem Carton zusammen durch die Satinirmaschine zieht. Stärker ist die Ausdehnung, wenn man den Kleister auf das trockene Papier streicht und dann mittels eines Schwammes schnell auf den Carton aufstreicht; sehr stark ist die Dehnung beim Aufziehen gefeuchteter Papierbilder, wenn nicht sorgfältig jedes Zerren vermieden wird; dann kann die Ausdehnung 2 bis 8 Proc. betragen. Aehnliche Erfolge ergab photographisches Albumin-Papier.

59) Marowsky, Phot. Mitth. Bd. 13, S. 104.
60) Phot. Mitth. 1878. Bd. 14, S. 184.

ZWANZIGSTES CAPITEL.

DIRECTE COPIEN AUF EMULSIONS-PAPIER.

Man kann Papier mit einer Emulsion von Chlorsilber und organischen Silbersalzen in Gelatine überziehen und erhält auf diese Weise ein Papier für directe Copien. Abney hatte eine solche Emulsion von Chlorsilber und citronensaurem Silber im Jahre 1882 zuerst beschrieben (s. Bd. III, S. 313).

Als Vorläufer hierbei kann Hardwich angesehen werden, welcher im Jahre 1856 die Verwendung des Gemisches von Chlorsilber und citronensaurem Silber im positiven Copirprocess auf gelatinirtem Papier empfahl (s. S. 7). Er badete das getonte Papier in einem separaten Silberbade und kannte den Emulsionsprocess überhaupt nicht. Im Jahre 1865 hatte Wharton Simpson den Chlorsilbercollodion-Process auf Papier erfunden (s. Bd. II, S. 292), welcher zu Beginn der Achtziger Jahre unter dem Namen „Aristodruck" neuen Aufschwung nahm. Im Jahre 1882 hatte Abney, wie erwähnt, die Chlorcitrat-Emulsion mit Gelatine angegeben; diese Methode wurde insbesondere in Deutschland ausgearbeitet, indem J. B. Obernetter in München (1885) und Trapp und Münch in Berlin 1886 (in Folge der Untersuchungen von Dr. Stolze) solche Papiere in den Handel brachten[1]).

Wir haben die Vorschriften von Abney, sowie jene von Ashman und Offord schon im III. Bd., S. 313 unseres „Handbuches" ausführlich mitgetheilt und wiederholen hier der Uebersichtlichkeit wegen die erstere in Kürze:

Abney mischt 40 Theile Chlornatrium, 40 Theile citronensaures Kali, 480 Theile Wasser mit 160 Theilen Gelatine in 1680 Theilen Wasser

1) Vergl. Phot. Wochenbl. 1886 und 1887.

und fügt 150 Theile Silbernitrat gelöst in 480 Theilen Wasser zu. Nach dem Erstarren wäscht man die zerkleinertem Gallerte 10—30 Min. lang, schmilzt, fügt 180 Theile Alkohol und 2 Theile Chromalaun gelöst in 120 Theilen Wasser zu. Die Empfindlichkeit ist die doppelte von Albumin-Papier. Man vergoldet im Borax- oder Rhodan-Goldbade und fixirt (s. S. 36).

Ashman und Offord empfahlen gleichfalls Gemische von Chlorsilber und Silbercitrat und wir verweisen auf die Originalabhandlung in Phot. News. 1886. S. 132 und 518. Sie fanden, dass man für empfindliches Papier die Emulsion längere Zeit stehen lassen müsse; man muss in diesem Falle auch freie Citronensäure zusetzen, wodurch die Emulsion haltbarer wird. Besonders vortheilhaft soll eine nicht austrocknende Schicht sein (z. B. Zusatz von salpetersaurem Ammonium oder Lithium).

Henderson[2]) änderte diese Formel etwas: Er löste 16 Theile Gelatine, 11 1/2 Theile essigsaures Natron und 1200 Theile Wasser, fügte 42 Theile Silbernitrat gelöst in 480 Theile Wasser, dann 5 Theile Chlornatrium und 7 1/2 Theile citronensaures Natron gelöst in 480 Theilen Wasser hinzu. Schliesslich werden 480 Theilen in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine und soviel Wasser hinzugefügt, dass das Ganze 4300 Theile beträgt. Die Emulsion wird ohne Waschen benutzt.

Gute Erfolge soll die Methode von Starnes (Bulletin de l'Association belge des Photographes. 1886. S. 623) geben. Man mischt eine Lösung von 40 Theilen Gelatine, 8 Theilen essigsaurem Natron, 960 Theilen Wasser mit einer Lösung von 28 Theilen Silbernitrat und 480 Theilen Wasser, fügt hierauf eine Lösung von 4 Theilen Chlornatrium, 6 Theilen essigsaurem Natron und 480 Theilen Wasser zu. Schliesslich werden 160 Theil in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine beigemischt, die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen, wieder geschmolzen, mit 240 Theilen Alkohol und so viel Wasser versetzt, dass die Mischung 2880 Theile beträgt. Hiermit werden die Glasplatten oder Papier überzogen und dieselben getrocknet. Vor ihrer Verwendung kann man sie mit Ammoniakdämpfen „räuchern". Man copirt die Bilder im Copirrahmen ähnlich wie auf Albumin-Papier. Als Goldbad dient eine Lösung von 8 Theilen Chlorgoldlösung (1 : 60), 2 Theilen Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure, 480 Theilen Wasser und 2 bis 3 Theilen Kreide. Fixirt wird mit Fixirnatron. Die Farbe der Bilder ist schwarzbraun (Sepiaton) und die Halbtöne sind zart.

2) Abney, Instruction of Phot. 1886. S. 252.

Die im Handel befindlichen Chlorsilber-Gelatine-Papiere geben schöne saftige Abdrücke und geben selbst die zartesten Stellen, welche beim Albumindruck oft auszubleiben pflegen, in den Copien sehr schön wieder. Kräftiges Copiren wie beim Albumindruck ist erforderlich.

Vor dem Vergolden werden die Copien durch 2 bis 3 Minuten in Wasser gelegt. Sodann werden dieselben in folgendem Goldbade getont:

Lösung I:

1000 g Wasser,
20 g Rhodanammonium,
1 g unterschwefligsaures Natron.

Lösung II:

100 g Wasser,
1 g Chlorgold.

Um das Bad nun anzusetzen, nimmt man 100 Theile der Lösung I und 7 bis 8 Theile der Lösung II. Nach dem Gebrauch kann dasselbe filtrirt aufbewahrt werden, und hält sich sehr lange; vergoldet es zu langsam, so kann dasselbe durch Zusatz von $^1/_2$ bis 1 ccm Lösung II hinlänglich verstärkt werden.

Im Goldbade müssen die Copien so lange verbleiben, bis sie sich blau, in der Durchsicht jedoch schön braunroth zeigen. Aus dem Goldbade kommen die Bilder direct in eine Fixirnatronlösung (1 zu 10) und genügen 5 Minuten zum vollständigen Ausfixiren.

Nach $1^1/_2$ stündigem Waschen in mehrfach gewechseltem Wasser werden die Copien behufs Härtung der Bildschichte in ein Alaunbad von 1000 g Wasser und 50 g Alaun gelegt, in welchem sie 15 Minuten belassen werden. Nochmaliges Waschen von 1 Stunde beendet die Procedur. Getrocknet und aufgezogen werden die Bilder wie die Albumincopien.

Durch Heisssatiniren erhalten sie einen emailartigen Glanz[3]).

Durch Auflegen der feuchten Bilder auf eine Spiegelglasplatte im Trocknen wird die Oberfläche spiegelglänzend.

Dr. F. Stolze[4]) führte zum Tonen der Trapp und Münch'schen Gelatine-Emulsions-Papiere ein eigenthümliches „Gold und Fixirsalz" ein. Dasselbe besteht aus 35 Theilen Fixirnatron, 9 Theilen Kochsalz, 4 Theilen Alaun, 2 Theilen Rhodanammonium, gelöst in 150—200 Theilen Wasser. Das Bad bleibt im Sommer 4 im Winter 8 Tage stehen, wobei sich Schwefel abscheidet. Unmittelbar vor der Benutzung fügt

3) Srna, Eder's Jahrbuch f. Phot. 1887. S. 234.
4) Phot. Wochenbl. 1887. S. 54 und 229.

man pro Liter 10 ccm Chlorgoldlösung 1 : 100 zu. Dies Quantum ist ausreichend um 100 Cabinetbilder zu tonen. Arbeitet das Bad langsam (tont es nicht binnen 15 Minuten), so fügt man pro Liter 5 bis 15 ccm gesättigter Alaunlösung zu.

Die fertigen, bestens gewaschenen Abdrücke werden auf Spagat-Netzen getrocknet. Das Aufkleben geschieht am besten in trockenem Zustande (s. S. 139). Man befeuchtet die getrockneten Abdrücke am Rande ganz schmal mit Gummi, lässt trocknen, feuchtet dann ganz schwach an und zieht durch die Satinirmaschine.

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

SILBERDRUCK AUF HARZ-PAPIER.

Es wurden in den Sechsziger Jahren Versuche gemacht als Ersatzmittel für Albumin-Papier ein mit Harzen und Chlorsalzen überzogenes Papier zu verwenden. Von diesen Harz-Papieren hoffte man grössere Haltbarkeit der Bilder zu erzielen, da sie weniger dem Verblassen ausgesetzt sind. Die Harz-Papiere geben Bilder mit gutem Glanz ohne jenen des Doppelalbumin-Papieres zu erreichen. Sie haben sich nicht eingebürgert, woran unter anderen das schwierigere Vergolden Schuld tragen dürfte.

Zum Präpariren des Papieres können folgende Lösungen dienen:

Nach Bertrand[1]): 100 ccm Alkohol, 20 g Benzoëharz, 5 g Chlorcalcium; wird mittels eines breiten Pinsels auf das ausgespannte Papier gestrichen. Eintauchen der Papiere gibt ungleichmässige Schicht.

Nach Glover[2]): 18 g Weihrauch, 4 g Mastix, 20 g Chlorzink, 100 ccm Aether, 400 ccm Alkohol; man taucht das Papier durch 5 Min. ein.

Nach Cooper[3]): 10 Theile Weihrauch, 8 g Mastix, 5—10 g Chlorcalcium und 480 Theile Alkohol. Das Papier wird eingetaucht.

Als Silberbad dient eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 8 Theilen oder 10 Theilen Wasser. Man copirt kräftig, wäscht mit Wasser, vergoldet im Goldbad (z. B. mit essigsaurem Natron) und fixirt mit unterschwefligsaurem Natron (dem man eventuell 5 Proc. Alkohol zusetzen kann). — Die gesilberten Papiere können vor dem Copiren mit Ammoniak geräuchert werden.

Zum Ueberziehen des Papiers kann eine Lösung von Schellack in wässerigem Borax oder phosphorsaurer Natron-Lösung dienen, wie

1) Phot. Archiv. 1863. S. 66.
2) Phot. Archiv. 1863. S. 90.
3) Abney, Instruction of Phot. 1884. S. 209.

zuerst Taylor (1866) angegeben hat[4]). Die Schellacklösung enthält 5—8 Proc. Schellack und 4 Proc. der genannten Salze. Bilder mit Boraxlösung zeigen einen röthlichen, mit phosphorsaurem Natron einen schwarzen Ton. Gut wirkt eine Lösung von 45 Theilen Schellack, 20 Theilen Borax, 4 Theilen phosphorsaurem Natron und 600 Theilen Wasser (in der Siedehitze gelöst).

Wird Papier in einer von diesen Lösungen durch kurze Zeit ($^1/_4$ Minute) gebadet, getrocknet und auf einem 15 proc. Silberbade sensibilisirt, so copirt es rasch. Die Bilder auf Phosphat-Papier nehmen nach dem Fixiren in unterschwefligsaurem Natron (25 Proc.) einen hübschen Ton an; die auf Borax-Papier erhalten einen besseren Ton, wenn man sie in einem Gemenge von Schwefelcyanammonium und Fixirnatron fixirt.

Ein Gemisch von 5 Theilen Borax-Lösung mit 1 Theil Phosphat-Lösung gibt für gewöhnlich sehr gute Resultate.

Die fixirten und gewaschenen Copien können mit alkalischer Schellack-Lösung (1 : 12) überzogen werden.

Cooper[5]) theilte ein Copirverfahren mit einer Emulsion von Schellack in Gelatine mit. 90 Theile gebleichter Schellack werden in 600 ccm Alkohol gelöst, filtirt und soviel Wasser hinzugefügt, als noch keine Harzausscheidung entsteht. Andererseits werden 30 g Gelatine in 600 ccm warmem Wasser gelöst, die Schallacklösung zugesetzt und das Papier eingetaucht oder darauf schwimmen gelassen (3 Min.). Nach dem Trocknen wird das Papier mit der Lackschichte auf einem Bade von gleichen Theilen Chlorammonium und milchsaurer Magnesia (in 48 Theilen Wasser?) schwimmen gelassen, getrocknet, am Silberbade sensibilisirt. Als Tonbad dient das essigsaure Natron-Goldbad mit Zusatz von etwas Kalk.

4) Yearbook of Phot. for 1867. Phot. Corresp. 1874. S. 91. Phot. Mitth. 1866. Bd. 3, S. 130. — Dieses Copirverfahren wurde 1879 in Phot. News. und Bull. Assoc. Belge de Phot. Bd. 6, S. 498 ohne Quellenangabe nachgedruckt.

5) Abney, Instruction of Phot. 1884 S. 209 u. 217.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

HERVORRUFUNGS-COPIEN AUF SILBER-PAPIER.

Wenn es sich darum handelt in kurzer Zeit und bei schwachem Lichte Copien zu erhalten, so kann man ein kurz exponirtes Lichtbild auf Chlorsilber-Papier oder Jodbrom-Papier mit verschiedenen Entwicklern (z. B. Gallussäure oder Pyrogallussäure) hervorrufen; weitaus empfindlicher ist Jod- oder Bromsilber-Papier mit Hervorrufung, wobei dann ähnliche Processe in Anwendung kommen, wie bei der Talbotypie (s. S. 8).

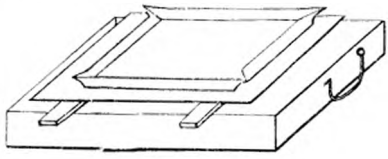


Fig. 92.
Entwickeln von Papierbildern.

Fig. 93.
Glasstab zum Vertheilen von Flüssigkeiten.

Die Entwicklung der gesilberten Papiere kann in einer Tasse geschehen, worin der Abdruck völlig in die Hervorrufungsflüssigkeit getaucht wird. Man kann auch (um Flüssigkeit zu sparen) die Ränder des Papieres aufbiegen, dass sie einen Trog bilden, in welchen man den Entwickler giesst (Fig. 92 zeigt diese Anordnung auf eine Glasplatte und eine untergestellte Tasse gelegt); ein nach Fig. 93 gebogener Glasstab dient zum Ausbreiten der Lösung.

Die entwickelten Bilder werden vor dem Fixiren mit einem neutralen Goldbad (Chlorgoldkalium) oder alkalischem Tonbade vergoldet. Erstere oder schwach saure Lösungen von Chlorgold klären die Weissen besser als letztere; auch das Rhodangoldbad wirkt gut.

Diese Copirprocesse mit Hervorrufung geben aber Copien, welche sowohl in Brillanz als Farbenton weit hinter den directen Albumincopien zurückstehen. Sie waren in den sechziger Jahren im Gebrauch, werden aber heute nur noch zum Vergrösserungsverfahren benutzt. Durch das weitaus lichtempfindlichere Bromsilbergelatine-Papier und das ungefähr gleichempfindliche Chlorsilbergelatine-Papier sind diese Hervorrufungs- oder Entwicklungscopien gegenwärtig in den Hintergrund gedrängt.

I. Entwicklungsbilder auf Chlorsilber-Papier mit Gallussäure und Pyrogallussäure.

Das Chlorsilber-Papier ist viel weniger lichtempfindlich als das Jodbrom-Papier und eignet sich deshalb nur zum Copiren im Copirrahmen oder Vergrösserungen in der Solarcamera. Trotzdem wird häufig auch für Vergrösserungen das Chlorsilberverfahren vorgezogen, weil das Papier leichter zu behandeln ist und die Abdrücke kräftiger werden[1]).

Man kann Positive erhalten, wenn man gewöhnliches Chlorsilber-Papier[2]) der Lichtwirkung aussetzt, bis ein schwaches Bild sichtbar ist, welches man mit Gallussäure entwickelt. Es ist schwierig auf diese Weise Licht- und Schattencontraste zu erhalten, man setzt deshalb citronensaure Salze zu (Hardwich), wonach die Schatten mit grosser Tiefe und Klarheit hervorkommen (Hardwich 1856[3]).

Hardwich empfiehlt als Salzung des Papieres: 100 Theile Chlorammonium, 58 Theile Citronensäure und 66 Theile doppeltkohlensaures Natron, 40 Theile Gelatine und 10000 Theile Wasser; man lässt 1 Min. schwimmen. — Als Silberbad dient 2 g Silbernitrat, 30 g Wasser und 30 Tropfen Eisessig (3 Min.). — Als Entwickler dient: 1 g Gallussäure und 240 g Wasser nebst 50 bis 100 Tropfen Eisessig. Hierauf wäscht man gut, vergoldet im Soda-Goldbade und fixirt (a. a. O.).

Silberbäder mit Citronensäure-[4]) oder Weinsäure-Zusatz[5]) halten die Bilder beim Entwickeln klar und auch im Entwickler, besonders wenn man Pyrogallussäure statt Gallussäure verwendet, wirkt Citronensäure gut.

J. Albert benutzte zu Solarvergrösserung ein ähnlich gesalzenes Papier wie Hardwich, silberte aber auf einem Silberbade von 10 Theilen Silbernitrat, 230 Theilen Wasser und $^1/_5$ Theil Citronensäure, trocknete, copirte bis die Umrisse sichtbar sind und entwickelte mit 1 Theil Pyrogallol, 1 Theil Citronensäure und 1000 Theilen Wasser bei 28 bis 30 Grad R. Hierauf wird gewaschen, im phosphorsaurem Natron-Goldbad getont und fixirt[6]).

---

1) Towler, Phot. Archiv. 1870. S. 265.

2) Z. B. Papier wird auf einem Kochsalzbad (1 : 48) gesalzen, mit einem Silberbade (1 : 10), worin etwas Citronensäure (oder Essigsäure) kommt, gesilbert und mit gesättigter Gallussäure entwickelt (Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 52.

3) Journ. Phot. Soc. London. März 1856. Bull. Soc. franç Phot. 1856. S. 179. Hardwich, Manual der phot. Chemie. 1863. S. 401.

4) Smith nahm 50 Theile Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure und 480 Theile Wasser. Tumphrey, Phot. Journ. 1861. Bd. 13, S. 56.

5) Towler s. u.

6) Phot. Corresp. 1865. S. 87.

Smith benutzte als Entwickler: 2 Theile Pyrogallussäure, 1 Theil Citronensäure und 480 Theile Wasser[7]).

Zusatz von Bleiacetrat oder dem schwächer wirkenden Bleinitrat erhöht die Wirkung der Gallussäure, so dass man die Gallussäure sogar mit der 16fachen Menge Wasser verdünnen kann[8]). Carey Lea empfiehlt für positiven Druck besonders Chlorsilber Papier und diesen Entwickler. Die Mischung von Gallussäure und Bleiacetat muss mit etwas Essigsäure versetzt werden, um das entstandene gallussaure Blei zu lösen.

Towler[9]) stellt Entwicklungs-Papier (mit besonderer Verwendung zu Vergrösserungen in der Solarcamera) in folgender Weise her: 380 Theile Wasser, 4 Theile Chlorammonium, 1 Theil Gelatine, 4 Theile Citronensäure, 4 Theile Soda. Man lässt Steinbach-Papier 2 Min. lang schwimmen und trocknet. Das Silberbad besteht aus 48 Theilen Wasser, 3 Theilen Silbernitrat und 2 Theilen Weinsäure. Schwimmdauer 2 Min. Man exponirt nass auf einer Glastafel und legt dann das Papier (ohne Glas) in 500 Theile Wasser, 48 Theile Gallussäure-Lösung (1 : 240), 1 Theil essigsaures Blei (1 : 16) und Essigsäure bis sich die Lösung klärt. Sobald das Papier damit durchtränkt ist, legt man es auf eine Glastafel und entwickelt mit einer Lösung von 60 ccm Gallus-Lösung (1 : 240) und 20 Tropfen essigsaurer Blei-Lösung (1 : 16) und Essigsäure (genug um die Lösung zu klären). Während des Entwickelns hält Towler die Platte über einen Ofen. Das entwickelte Bild wird vergoldet und fixirt.

Ein ähnliches Verfahren wurde im belgischen Generalstab 1868 zum Reproduciren der Karten angewendet[10]).

Harnecker empfiehlt zum Salzen des Roh-Papieres gleiche Theile Chlorammonium und citronensaures Natron, ein citronensäurehältiges Silberbad und als Entwickler eine Lösung von Tannin, Gallussäure und Essigsäure[11]).

Claudet empfahl 1856 zum Salzen des Papieres Queksilberchlorid; als Silberbad diente Silbernitrat; die Bilder wurden bei diesem „schnellwirkenden Positiv-Papier“ mit Eisenvitriol hervorgerufen[12]).

Dieselbe Vorschrift gab Hallenbeck[13]). Er lässt Roh-Papier auf einem Bade von 4 Theilen gesättigter Lösung von Aetzsublimat und 80 Theilen Wasser schwimmen, trocknet, sensibilisirt auf einem Silberbade, trocknet wieder und belichtet 2 bis 15 Secunden. Entwickelung: 6 Theile Eisessig, 3 Theile Eisenvitriol, 80 Theile Wasser.

Hier wäre auch noch das Monckhoven'sche Verfahren mit Nitroglucose[14]) zu erwähnen, bei welchen bei der Salzung des Papieres „nitrirter Zucker“ (Zucker mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt) zugesetzt wurde.

---

7) Phot. Archiv. 1861. S. 148.
8) Carey Lea, Phot. Archiv. 1864. S. 438.
9) Phot. Archiv. 1870. S. 262.
10) Waterhouse, Phot. Mitth. 1869. Bd. 5, S. 290.
11) Phot. Archiv. 1870. S. 329.
12) Journ. Phot. Society London. Bd. 2, S. 210. Horn, Phot. Journ. Bd. 3, S. 62.
13) Phot. Corresp. 1870. S. 188.
14) Monckhoven, Traité de Phot. 1880. Liesegang, Der Silberdruck. 1884. Phot. Archiv. 1873. S. 231.

II. Entwicklungsbilder auf Eiweiss-Papier.

Gesilbertes Eiweiss-Papier färbt sich beim Entwickeln mit Gallus- oder Pyrogallussäure sehr leicht gelb und es ist schwierig, gute Abdrücke von schönem Ton zu erhalten[15]).

Nach Wilkinson kann man Albumin-Papier auf einem mit Essigsäure angesäuertem Silberbade (1 : 8) silbern, trocknen, belichten und mit 3 Theilen Pyrogallol, 2 Theilen Eisessig, 1 Theil Citronensäure und 480 ccm Wasser entwickeln. Oder mit 12 Theilen Eisenvitriol, 5 Theilen Citronensäure, 3 Theilen Eisessig, 960 Theilen Wasser.[16])

III. Entwicklungsbilder auf Jod-Chlor-Papier.

Mischungen von Jod- und Chlorsalzen machen beim Entwicklungsprocess mit Gallussäure die Papiere empfindlicher und geben tiefere Schwärzen[17]).

Liesegang[18]) empfiehlt als vorzügliche Vorschrift: 1 l Wasser, 20 g Tapioka (mit dem Wasser gekocht), 10 g Jodkalium, 40 g Chlorkalium, 250 Tropfen (= 12 ccm) Citronensaft werden auf Papier gestrichen (wie bei Arrow-root-Papier S. 63), wobei die Papiere röthlich werden, was nicht schadet. Silberbad: 6—10 g Silbernitrat, $^1/_2$ g Citronensäure, 100 ccm Wasser (5 Min. Schwimmdauer). Exposition bis die Umrisse sichtbar sind. Entwickler: 1 l Wasser, 250 ccm gesättigte wässerige Gallussäure (1 : 100) und 10 Theilen gesättigte Lösung von Gelatine in Eisessig. Das Bild wird mit der Bildseite daraufgelegt (nicht untergetaucht!). Man wäscht, vergoldet und fixirt.

IV. Entwicklungsbilder auf Jod-Brom-Papier.

Jodsilber ist viel empfindlicher mit saurem Gallus- oder Pyrogallus-Entwickler als Chlorsilber, aber auch viel schwieriger zu behandeln, da es sich rascher verändert und mehr zu Schleiern neigt.

Hardwich[19]) empfiehlt als Salzung 1 Theil Bromammonium, 4 Theile Jodkalium und 320 Theile Wasser. Das Silberbad ist mit Essigsäure versetzt. Entwickler: Gesättigte Gallussäure-Lösung. Man kann auch Jodbrom-Lösung etwas Gelatine zusetzen[20]) (s. o.).

Auch Jod-Brom-Chlor-Papier wurde verwendet[21]).

---

15) Vergl. Phot. Archiv. 1868. S. 31. — Eiweissbilder mit Gallus-Entwickler s. Chevallier, Phot. Archiv. 1866. S. 235; mit Pyrogallus-Entwickler s. Kriwanek, Phot. Archiv. 1865. S. 173.

16) Phot. Wochenbl. 1883. S. 115. Brit. Journ. Phot. 1883. S. 133. Phot. Mitth. Bd. 20. S. 48.

17) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5. S. 52. Er fügte auf 1 Theil Chlornatrium $^1/_2$ Theil Jodkalium zu.

18) Liesegang, Der Silberdruck. 1884. S. 155. — Dieselbe Vorschrift empfahl bereits Sternberg, Phot. Archiv. 1868. S. 195.

19) Hardwich, Manual d. phot. Chemie. 1863. S. 399.

20) Sutton, Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1862. Bd. 5, S. 54, nimmt 1 l Wasser, 10 g Gelatine, 10 g Jodkalium und $2^1/_2$ g Bromkalium.

21) Phot. Archiv. 1866. S. 395.

V. Entwicklungsbilder auf Bromsilber-Papier mit Gallus-Entwickler.

Für Vergrösserungen auf Papier wird häufig gesalzenes und auf einem Silbernitrat-Bad gesilbertes Papier, mittels Gallus-Entwicklung benutzt. Bromsalze geben mehr Empfindlichkeit als Chlorsalze[22]). Im „Phot. Mitarbeiter", 1886, S. 36, wird empfohlen, Steinbach (10 Kilo)-Papier mit der glatten Seite auf Bromkalium-Lösung (1 : 65) durch 2 Minuten zu baden, worauf man trocknet und auf folgendem Silberbade empfindlich macht: 22 Theile Silbernitrat, 3 Theile Citronensäure und 720 Theile Wasser. Man belichtet das trockene Papier, bis eine schwache Spur der Halbtöne sichtbar wird, legt dann in eine schwache Silberlösung (1 : 20) und hierauf in eine wässerig-gesättigte gallussaure Lösung, welche auf 20 bis 30 Grad R. erwärmt ist. Das Papier wird, die Bildseite nach unten, glatt auf die in einer Schale befindliche Entwickelunglösung gelegt. Das entwickelte und gut gerathene Bild wird im Goldbade (1 Theil Chlorgold, 10 Theile Chlorammonium, 10 Theile Rhodankalium, 200 Theile Wasser) gefärbt und in Fixirnatron fixirt. — Wünscht man dem Bilde etwas Glanz zu geben, so lässt man es auf Eiweiss, welches mit etwas Wasser und Essigsäure zu Schnee geschlagen ist, schwimmen.

VI. Entwicklungsbilder auf Malerleinwand.

Für Photographien auf Malerleinwand muss zunächst die gefirnisste Leinwand oberflächlich entfettet werden. Dies geschieht durch Abreiben mit 1 Theil Ammoniak und 3 Theilen Wasser (mittels Leinenballen) oder anderem Alkali und Abspülen mit Wasser, worauf man so lange mit einer Lösung von 1 Theil Citronensäure in 20 Theilen Wasser abwäscht bis es glatt fliesst. Sobald die Leinwand trocken ist, giesst man eine Lösung von 3 Theilen Chlorcalcium, 5 Theilen Citronensäure und 250 Theilen Alkohol auf, trocknet, trägt Silberlösung (1 : 8) mit Salpetersäure angesäuert auf, trocknet und belichtet[23]). (Man kann mit Gallussäure entwickeln wie oben angegeben ist.)

Man kann auch die Leinwand mit einer Jodbrom-Mischung nebst Gelatinezusatz bestreichen[24]) oder die nicht gefirnisste Leinwand damit tränken[25]).

---

22) Eder, Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik für 1887, S. 322.

23) Kleffel, Handbuch d. Phot. 1880. S. 386.

24) Waldack nahm 5 g Bromkalium, 10 g Jodkalium, 15 g Gelatine und 1 l Wasser; Silberbad 1 : 10 mit 10 Proc. Essigsäure-Entwickler. Gallussäure (1 : 400) nebst Essigsäure. (Phot. Archiv. 1864. S. 285.)

25) Winter benutzt zu seinen Linographien eine Lösung von 3 Theilen Bromkalium, 1 Theil Bromcadmium, 1 Theil Jodcadmium in 240 Theilen Wasser; sie wird damit getränkt und getrocknet. Silberbad: 4 Theile Silbernitrat, 1 Theil Citronensäure und 140 Theile Wasser. Entwickler: 10 Theile Pyrogallol, 45 Theile Citronensäure, 400 Theile Wasser auf 30—40 Grad C. erwärmt. Dann wird vergoldet und fixirt.

Zu Vergrösserungen auf Leinwand mittels Bromsilbergelatine empfiehlt H. Holman folgenden Weg: Er mischt 8 g Gelatine, 120 g Wasser, 8 Theile Chromalaun und 30 Theile Koalin in der Wärme, wodurch eine dicke Emulsion entsteht, welche auf die Leinwand mit einem Pinsel aufgestrichen wird; man muss letztere spannen. Man reibt nach dem Trocknen die Oberfläche mit Sand-Papier ziemlich stark ab, wodurch eine feine hübsche Fläche entsteht. Dann kann die Bromsilbergelatine-Emulsion aufgetragen und wie Bromsilber-Papier entwickelt werden (Phot. Almanac. for 1877. S. 185).

VII. Entwicklungsbilder auf Emulsions-Papier.

Hierher gehört das empfindlichste aller Copirverfahren, nämlich mit Bromsilber-Gelatine-Papier. Dieses Emulsions-Papier wird mit Eisenoxalat- oder Pyrogallol entwickelt, wie im III. Band unseres Handbuches für Photographie beschrieben ist.

Ueber die Vergrösserung auf Bromsilbergelatine-Papier schreibt Beach in „Anthony's Phot. Bulletin" (1887. S. 143), dass er den Oxalat-Entwickler vorzieht und völlig gesättigte Lösungen von oxalsaurem Kali und Eisenvitriol benutze. Er beginnt mit einem alten Entwickler und wenn das Bild schwach erschienen ist, giesst er einen frischen Entwickler von folgender Zusammensetzung auf:

Gesättigte oxalsaure Kalilösung . .	48 Theile,
Eisenvitriollösung	4 „
Bromkalium (1 : 10)	$^1/_2$ „

Wenn das Papier zu kurz belichtet war, so fügt man noch etwas Eisenvitriol (bis 12 Theile) hinzu. Nach dem Entwickeln kann man einen gelblichen Farbenton mit einer schwachen Lösung von Essigsäure (1 : 130) entfernen.

Die Papiere mit Chlorsilber-Gelatine und Entwicklung wurden gleichfalls im III. Band, die Methode mit Chlorsilber- und Bromsilber-Collodion im II. Bande unseres „Handbuches" beschrieben.

Literatur über Copirverfahren mit Silbersalzen.

H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie. 3. Auflage. Berlin. 1878.

Dr. E. A. Just, Rathgeber für den Positivprocess auf Albumin-Papier. Wien. 1887.

Fritz Haugk, Repetitorium der practischen Photographie. 2. Auflage. Weimar. 1880.

Liesegang, Der Silberdruck und das Vergrössern photographischer Aufnahmen. Düsseldorf. 1884.

L. G. Kleffel, Handbuch der practischen Photographie. 8. Auflage. Leipzig. 1880.

Grasshoff, Die Retouche der Photographien. 3. Auflage. Berlin. 1873; 4. Auflage. 1877.

Georg Rotter, Wegweiser für den photographischen Silber-Copir-Process (Positivprocess). Dresden (ohne Jahrzahl. 1880?).

Davanne et Girard, Recherches théoriques et pratiques sur la formation des épreuves photographiques positives. Paris. 1864.

William Heighway, Photographie printers assistant. London. 1884.

William Heighway, Practische Portrait-Photographie (aus dem Englischen von Dr. J. Schnauss). Leipzig. 1877.

W. de W. Abney, Instruction in Photography. 7. Auflage. 1886.

Robinson and Abney, The art and practice of silver printing. London. 1881.

Hardwich, A Manual of photographie Chemistry. 5. Edit. 1859; 9. Edit. by Trail Taylor. 1884. — Deutsche Ausgabe: Manual der photogr. Chemie. 1863.

Hearn, Studies in artistic printing. Philadelphia. 1877.

Bigelow, Artistic Photograph. Philadelphia. 1876.

John Gihon, The photographic colorists guide. Philadelphia. 1878.

The principles and pratice of harmonious colouring in oil water and photographic colours applied to photographs. London (J. Newman). 1863.

Marion, Pratique de la photographie sur papier. Paris. 1862.

W. Crookes, Das Retouchiren und Coloriren der Photographien. (Deutsch von Schmidt.) Weimar. 1861.

Piquepé, Traité pratique de la retouche des chlichés photographiques suivi d'une méthode très détaillée d'emaillage. Paris. 1881.

A. Fisch, Nouveaux procédés de reproductions industrielles au moyen des sels d'argent, de platine etc. Paris. 1887.

Wilson's Photographics. Philadelphia. 1881.

E. Godard, Encyclopédie des virages. (Epreuves positives sur papier.) Angoulème. 1871.

G. Huberson, Formulaire pratique de la photographie aux sels d'argent. Paris. 1878.

Autoren-Register.

Abney 9. 21. 37. 51. 64. 68. 94. 117. 123. 156. 168.
Albert, J., 163.
Aleo 67. 70.
Anderson 14. 15.
Anthony 81.
Ashman 145. 156.
Aubrée 10.
Ayres 151.
Ayton 58.

Baden 16.
Barreswil 55. 61.
Bayard 11.
Beckett 74.
Beckingham 26. 29.
Becquerel 6. 27.
Bell 82.
Belloc 145.
Bernitz 149.
Bertrand 160.
Best 126.
Bigelow 168.
Biot 5.
Blanchet 57.
Blanquart-Evrard 8. 29. 124.
Boll 82.
Bovey 82.
Brebisson 9. 15. 63. 65.
Brothers 153.
Buda 7. 82.
Burghess 119.

Caranza 110.
Carbutt 150.
Carlis 119.
Chapman 81.
Chevallier 165.
Claudet 164.
Clemons 82.
Conduché 20. 34.
Constant 65.
Cooper 33. 153.
Cotesworth 36.
Crookes 58. 153. 168.

Daguerre 4.
Davanne 12. 15. 17. 19. 26. 29. 55. 61. 69. 83. 92. 113. 114. 122. 124. 152. 154. 168.
Davy 4.
Dawson 85. 152.
Donald 108.
Dougall 26.
Drummond 26.
Dumont 126.
Dunmore 149.

Eckert 134.
England 69. 79. 147.

Fäling 21.
Fau 111.
Ferguson 118.
Feyerabendt 82.
Fisch 168.
Fizeau 10. 112.
Fleury-Hermagis 92.
Fordos 10. 13. 112.
Friedrich 149.
Fyfe 6. 34.

Gaudin 27.
Gay-Lussac 87.
Gelis 10.
Germeuil-Bonnaud 145.
Gihon 168.
Girard 12. 17. 26. 29. 83. 92. 113. 152. 168.
Glover 160.
Godard 168.
Golch Helpburn 15.
Grasshoff 96. 117. 168.
Gray, T. A., 80.
Gray, s. Le Gray.
Grüne 59.
Günther 131.
Guillot-Saguer 65.

Hahn 123.
Hallenbeck 164.
Halleur 28. 37.
Hannafort 13.
Hardwich 7, 11, 12, 14, 19. 23. 29. 30. 32. 35. 55. 61. 64. 68. 69. 83. 118. 152. 156. 163. 165. 168.
Harnecker 164.
Haugk 16. 95. 146. 149. 168.
Haynes 91.
Hearn 98. 168.
Heigway 79. 92.
Heinlein 77. 94. 118.
Hellot 3.
Henderson 149. 157.
Henress 149.
Herschel 5. 27.
Hinsey 149.
Hockin 88.
Homolatsch 70.
Horne 88.
Horsley 38.
Huberson 168.
Hughes 11. 13. 67. 71. 73. 84.

Humbert de Molard 11. 27.
Hunt 20. 26. 35. 37.

Jacobsen 146.
Johnston 110.
Junghans 153.
Just 124. 148. 168.

Keller 73 74.
Kleffel 63. 68. 114. 166. 168.
Kriwanek 165.
Krüger 88.
Krüss 112.
Kutscher 104.

Laborde 9. 12. 82.
Lea 21. 95 118. 119. 151.
Leake 12.
Le Gray 10.
Le Grice 14. 74.
Leidendecker 16. 92.
Lemann 104.
Lemling 154.
Liesegang 57. 63. 64. 68. 77. 81. 83. 92. 96. 114. 115. 118. 119. 146. 147. 151. 168.
Lindner 154.

Mabley 77.
Malone 20.
Marion 15. 93. 144. 168.
Marktanner 30. 38.
Martin 75.
Marowsky 158.
Mason 81.
Mayall 15.
Meicke 83.
Mende 94.
Meynier 14. 118. 122.
Miller 26.
Mohr 35.
Monckhoven 19. 57. 60. 63. 71. 77. 81. 83. 93. 115. 119. 164.
Moule 128.
Musgrave 104.
Myer 154.

Niepce 8.
Newton 81. 85. 96. 118.
Notman 119.

Obernetter 156.
Ochs 147.
Offord 156.
Ost 15. 95.

Paget 117.
Paupart 111.
Piquepé 168.
Pizzighelli 80. 94. 138.
Pohl 22. 84.
Ponting 95.
Prümm 77. 85. 152. 154.

Ratti 79. 80.
Reyländer 154.
Reissig 130. 132.
Robinson 94. 168.
Roloff 149. 153.
Romen 9.
Rotter 77. 115. 131. 168.
Routh 124.

Salomon 150.
Scharwächter 82. 83. 114.
Schäffner 35.
Scheele 3.
Schimann 28. 82.
Schnauss 14. 22. 30 33. 35. 57. 81. 98. 112. 149.
Schultner 30. 37. 80. 81.
Schultz-Sellack 28.
Schwier 138.
Selly 15. 61. 114.
Sellers 79.
Sellon 112.
Sennebier 3.
Simpson 64. 81. 122. 156.
Singhi 107.
Smith 163.
Snelling 124.
Spiller 83. 93. 94. 127. 150.
Starnes 157.
Sternberg 165.
Steinbach 57.
Stolze 96. 108. 138. 140. 158.
Srna 158.
Suck 82.
Sutton 14, 21. 30. 58. 80. 81. 112. 152. 165.

Talbot 4. 7.
Taylor 7. 23. 161.
Thiry 114.
Thompson 119.
Thomson 126.
Thornwhaite 88.
Towler 69. 163. 164.
Trapp 80. 156.
Traut 154.

Valicourt 9. 124.
Verignon 7.
Vermer 14.
Vogel, H. W., 17. 63. 70. 76. 78. 79. 85. 92. 98. 109. 114. 116. 132. 149. 154. 155. 168.
Voigt 27.
Volhard 87.

Waldack 166.
Warner 120.
Waterhouse 11.
Waters 131.
Wawra 151.
Webster 92.
Wedgewood 3.
Weingartshofer 38.
Whaite 151.
Wiesner 153.
Wilde 34. 82. 109.
Wildner 102.
Wilkinson 165.
Willis 96.
Wilson 168.
Winter 166.
Wolfram 33. 34
Wood 12.
Wothly 146.
Wrabetz 92.
Wright 26.

Sach-Register.

Abschwächen der Copien 14. 150.
Aether im Positiv-Silberbade 81.
Alaun im Positivsilberbade 81.
— gegen Blasenbildung 149.
Albumin, phot. Eigenschaften 30.
— als Sensibilisator 18.
— allgemeine Eigenschaften 66.
— Coaguliren durch Salze 66.
— Bereitung für phot. Zwecke 67.
— -Papier, Geschichte 8.
— — Darstellung 68.
— — Aufbewahrung 74.
— — Verziehung 154.
— — mit Entwicklung 165.
— — ohne Chloride 30.
— — gesilbertes 30.
— — Coaguliren 59. 74.
Algeïn-Papier 62.
Alkohol im Albumin 68.
— im Silberbad 16. 32.
Aluminiumsalze im Silberbade 81.
Ammoniak als Fixirer 7. 19.
— als Sensibilisator 18.
— im Albumin 69.
— im Silberbade 7.
— Räucherung mit 14. 16. 18. 33. 49. 64. 97.
— im Fixirbade 124. 149.
— kohlensaures, als Fixirer 34.
Amorph-Papier 62.
Analyse der Silberbäder 85.
Anilinfarben im Albumin-Papier 71.
— zum Coloriren 145.
Aräometer als Silberbadmesser 84.
Argentometer 84.
Arrow-root-Papier 62.
— — Verziehen desselben 154.
Aufbewahren von Albumin-Papier 74.
— — gesilbertem Papier 15. 92.
Aufkleben der Bilder 137. 139.
— — — Verziehen dabei 155.
— — — trocknes 139.

Bariumchlorid zum Salzen von Papieren 26. 63. 69.
Benzoëharz im Copir-Papier 160.
Benzoësaure Salze im Goldbad 118.
Bernsteinsäure im Positiv-Papier 9. 38. 63.
Bildformate 133.
Bleisalze im Silberbad 81.
— — Gallus-Entwickler 164.
Blasen in der Albuminschicht 148.
Blutalbumin 66.
Blutlaugensalz, rothes, zum Abschwächen 150.
— gelbes, als Fixirer 5.
Bombéebilder 144.
Borax im Goldbade 13. 115.
— für Harz-Papier 161.
Borsäure im Silberbade 80.
Boudoir-Format 134.
Brillant-Papier 68.
Bromsilber-Papier zum Copiren 5. 9. 27. 43.
— mit Entwicklung 163.
Brom-Chlorsilber-Papier 7. 8. 28.
Bronzestäubchen im Carton 153.
Büchsen zum Aufbewahren von Papier 92.

Cabinet-Format 134.
Cadmiumnitrat im Silberbade 81.
Camée-Bilder 144. 145.
Campfer s. Kampfer.
Caseïn. Bilder auf. 23. 29.
Carton, Einfluss auf die Haltbarkeit der Bilder 153.
— Prüfung auf Fixirnatron 131.
— Zerschneiden des 135.
Centrifugal-Waschapparat 130.

Cerat 145.
— s. auch Wachs.
Chlorcalcium-Trockenbüchsen 93.
— im Goldbade 114.
— im Harz-Papier 160.
Chlordampf-Einwirkung auf Silberbilder 22. 27.
Chloride, verschiedene, im Copirprocess 28.
— für Albumin-Papier 69.
— Quantität derselben im Positivprocess 61.
Chlorocitrat-Papier 6. 36. 53. 156.
Chlorkalk im Goldbade 13. 116.
Chlorsilber-Papier 3. 43.
— — mit Silbernitrat-Ueberschuss 17. 28.
— — mit Salzüberschuss 17. 25.
— Veränderung im Lichte 17. 20. 43.
— -Collodion 157.
— -Gelatine 156.
— mit Gallus- oder Pyrogallus-Entwickler 163. 164.
Chromsaures Kali zum Abschwächen 150.
Citronensäure im Entwicklungs-Papier 164.
— im Silberbade 15. 79. 95.
— im Copir-Papier 38. 63. 69. 95.
— für Dauer-Papier 95.
Citronensaure Salze für Dauer-Papier 96.
— — zum Silberbade 79.
— — im Emulsions-Papier 156.
— — zum Copirpapier 7. 25. 35. 36. 64.
— — im Goldbade 12.
Coaguliren von Albumin 59. 74.
Coagulirtes Albumin-Papier 74.
Cobaltnitrat im Silberbade 81.
Collodion-Ueberzug der Bilder 147.
— -Emulsion s. Chlorsilberemulsion.
Combinationsdruck 109.
Copir-Atelier 99.
— -Rahmen 100.
Copiren im Sonnenlichte 102.
— im zerstreuten Lichte 102.
— hinter grünem Glase 104.
— hinter weissem Papier etc. 104.
— mit verlaufendem Hintergrunde 105.
— von mehreren Negativen 109.
— auf Emulsions-Papier 157.
— mit Hervorrufung 162.
— auf Malerleinwand 166.
Copalfirniss 136.
Cyankalium zum Abschwächen der Copien 14. 150.
— als Fixirer 10. 19. 24.

Dauer-Papier 92. 94.
— s. auch Aufbewahrung des gesilberten Papieres.
Dammarfirniss im Glanzwachs 146.
Dextrin zum Aufkleben 138. 140.

Eau de Javelle 131.
Eincopiren von Wolken 110.
Eindampfen des Silberbades 79.
Eiweiss s. Albumin.
Elemiharz 146.
Emailliren der Bilder 15. 146.
Email-Papier zum Copiren 58.
Emulsions-Papier 36. 157. 167.
Endosmose, Einfluss auf Blasenbildung 148.
Entwicklungs-Copien auf Silber-Papier 152. 162.
Erdwachs zum Poliren der Bilder 145.
Essigsäure im Albumin 69.
— im Silberbade 80.
— im Fixirbade 9.
Essigsaures Natron im Goldbade 12. 115.
— — im Emulsions-Papier 157.

Farbige Gläser im Copirprocess 26.
Farbiges Licht Wirkung auf Silbersalze 51.
Farbstoffe im Albumin-Papier 71.
Fehler im Copirprocess 147.
Ferrocyankalium im Positivprocess 37.
Ferridcyankalium s. Blutlaugensalz.
Ferridcyansilber 35.
Feuchtigkeit, Einfluss auf die Haltbarkeit gesilberter Papiere 15.
— Einfluss auf die Bilder 152.
Firnisse für Copien 146.
— für Arrow-root-Bilder 65.
Fixiren der Papierbilder, Geschichte 4. 5.
— mit Jodkalium 5.
— — Cyankalium 16. 122.
— — Fixirnatron 5. 122.
— — Ammoniak 7.
— — kohlensaurem Ammoniak 34.
— — unterschwefligsaurem Ammoniak 123.

Fixiren mit Kochsalz 122.
— — Rhodanammonium 122.
— — Natriumsulfit 123.
Fixirbäder mit Zusätzen von Essigsäure 9. 11.
— — Silbernitrat 9.
— — essigsaurem Ammoniak 9.
— — Alkalien 124.
— — Alkohol etc. 124.
Fixirbäder, Zersetzung von alten 123.
— gemischt mit Goldbädern 119.
Fixirnatron, Entfernung der letzten Spuren 131.
— Probe darauf 131. 132.
Fluorammonium im Positivprocess 7.

Gallussäure zum Entwickeln von Papierbildern 8. 163.
Gelatine im Positivprocess 7. 18. 30. 64. 157.
— und Silbernitrat 18. 20.
— zum Aufkleben der Copien 138.
— im Silberbade 82.
Gelatine-Emulsions-Papier 157.
Gelatine-Harz-Papier 161.
Gelatiniren von Papierbildern 65. 146.
Gelatine-Folien für Mezzotinto-Bilder 109.
Geschichte der Copirverfahren 3.
Gewaschenes, gesilbertes Papier 94.
Glanzwachs 145.
Glycerin im Silberbade 80. 82.
Goldbromid 112.
Goldbäder mit Fixirnatron 112.
— — Kreide 114.
— — Rhodanammonium 113. 117.
— — Borax 115.
— — phosphors. Natron 115.
— — Soda 116.
— — Chlorkalk 116.
— — Magnesia 114.
— — Chlorcalcium 114.
— — essigsaurem Natron 115.
— — wolframsaurem Natron 118.
— — Kalkwasser 118.
— — citronensaurem Natron 118.
— — benzoësaurem Natron 118.
— — Kupfersalzen 119.
— — Uransalzen 119.
— saure 10. 112.
— neutrale 113.
Goldbäder, alkalische 11. 112.
— -Geschichte 10.
— — Einfluss auf die Haltbarkeit der Copien 150.
— für Gelatine-Emulsionspapier 158.
Goldchlorid 112.
— -Doppelsalze 14. 112.
Goldoxyd, unterschwefligsaures 112.
Gummi arabicum im Copirprocess 28.
— — als Klebemittel 138.

Haltbarkeit der Copien 150.
Haltbares gesilbertes Papier 16. 94.
Harz-Papier zum Copiren 160.
Heisssatinir-Maschine 143.

Imperialformat 134.
Jodsilber im Positivprocess 28. 43.
— -Papier mit Entwickelung 165.
Iridiumsalze zum Tonen 112.

Kampfer im Silberbade 82.
Kaolin zum Reinigen vom Silberbade 78.
Kautschuk, als Papierüberzug 58.
— — Klebemittel 138.
Klammern zum Aufhängen des Papieres 90.
Kleister 62.
Kochsalz als Fixirmittel 4.
— gegen Blasenbildung 149.
Kohlensaures Natron im Fixirer 124.
— — zum Aufbewahren von gesilbertem Papier 92.
— — im Goldbade 116.
— Ammoniak zum Räuchern 98.
— — als Fixirer 34.
Kreide-Goldbad 10. 11. 14.
Kupfersalze im Silberbade 81.

Lavendelöl im Glanzwachs 145.
Leim s. Gelatine.
Leimung des Papieres s. Papier.
Leinwand, Bilder darauf 166.
Lichtpausverfahren 6.
Literatur über Copirverfahren 168.
Lubricator 144.

Malerleinwand, Bilder darauf 166.
Manuskripte copiren 4.

Maranta-Stärke 62.
Masern im Albuminpapier 74.
Mastix für Harzpapier 160.
Medaillonbilder 145.
Mezzotint-Bilder 108.
Mignon-Format 133.
Milchserum für phot. Papiere 8.
Milchzucker im Positivprocess 34.
Molken im Positivprocess 29.
Muschelformat 134.

Natron, citronensaures im Goldbade 11.
— doppelt kohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 11, 92.
— kohlensaures, zum Aufbewahren gesilberter Papiere 16. 92.
— — im Goldbade 11. 116.
— — im Silberbade 77.
— phosphorsaures im Goldbade 12. 115.
— — zum Reinigen vom Silberbad 79.
— — im Harz-Papier 161.
— essigsaures, im Goldbade 12, 115.
— — im Emulsionspapier 157.
Nitrate, s. salpetersaure Salze.
Nitroglucose 164.

Oblongformat 134.
Ochsengalle beim Emailliren 15.
Ovalbilder 104.
Oxalsaure Salze im Positivprocess 37.
Oxalsaures Silber, Lichtempfindlichkeit 37. 47.
Oxal-äure für Dauerpapier 95.

Panel-Format 134.
Papier, für phot. Copien 54.
— — Leimung desselben 28 29. 56.
— pergamentisirtes für Copien 58.
— de Saxe 57.
— Steinbach- 57.
— Rives- 57.
— -Ueberzug mit Albumin 71.
— doppelseitig albuminirtes 74.
— -Formate 133.
— Zerschneiden 134. 137.
— Auswaschen 125.
Pergamentisiren der Copien 58.
Photometrische Bestimmung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze 42.
Phosphorsaures Natron s. Natron.
Phosphorsaures Silber im Copirprocess s. Silber.
Platinsalze zum Tonen 111.
Plaque-Bilder 145.
Positiv-Silberbad 76. 78.
Presse für Papierbilder 137.
— zum Satiniren s. Satinirmaschine.
Promenade-Format 134.

Quecksilber, Verhalten der Copien gegen 20.
Quecksilberchlorid zur Wiederherstellung vergilbter Copien 154.
— im Entwicklungs-Papier 164.

Räuchern gesilberter Papiere mit Ammoniak 18. 97.
Rhodanammonium zum Fixiren 122.
— im Goldbade 14. 112.
— beim Titriren 87.
Rhodiumsalze zum Tonen 112.

Salpeter im Silberbade 81.
Salpetersäure im Silberbade 17. 79.
— -Einwirkung auf Silberbilder 20. 22.
— zum Tonen 10.
Salpetersaure Salze im Silberbade 80.
Salpetrigsaures Kali für Dauerpapier 94.
Salz-Papier zum Copiren 60.
Salzsäure zur Erzeugung von Chlorsilber 27. 61.
— zu Dauerpapier 96.
— — Aether 6.
Salzung von Papier 61.
— — Albumin 70.
Satiniren der Bilder 140.
— des Papieres 73.
Satinirmaschinen 140.
Schellack für Harz-Papier 161.
Schwefelammonium, Einwirkung auf Silbercopien 21.
Schwefelcyan s. Rhodan.
Schwefel-Tonung der Bilder 9. 111.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf Bilder 20. 153.
Schwefelung der Bilder 153.

Seesalz 60. 63.
Sel d'or 10.
Sensibilisatoren beim Copirprocess 17.
Sensibilisiren s. Silbern.
Silberalbuminat 18. 20. 30. 44.
Silber, salpetersaures auf Papier 3. 6. 17. 24. 31. 44.
— citronensaures 7. 25. 35. 47.
— schwefelsaures 33.
— chlorsaures 33.
— überchlorsaures 33.
— phosphorsaures 6. 25. 34.
— kohlensaures 35.
— chromsaures 35.
— molybdänsaures 35.
— arsenigsaures 35.
— oxalsaures 37. 47.
— essigsaures 37. 45.
— benzoësaures 37.
— korksaures 38.
— ameisensaures 44.
— buttersaures 45.
— valeriansaures 45.
— capronsaures 45.
— heptylsaures 45.
— octylsaures 45.
— nonylsaures 45.
— caprinsaures 46.
— palmitinsaures 46.
— stearinsaures 46.
— cerotinsaures 46.
— ölsaures 46.
— glycolsaures 46.
— milchsaures 57.
— malonsaures 47.
— äpfelsaures 47.
— weinsaures 36. 47.
— hyppursaures 47.
Silberbad, für positive Copien 76. 78.
— — Albuminpapier 88.
— — Arrow-root-Papier 64.
— sparsames 80.
— Wiederherstellung 78.
Silberoxydammoniak, salpetersaures 7. 32.
Silbersubchlorid, Zersetzung durch Fixirnatron 19.
— Entstehung beim Belichten 17.
Silbersuboxyd 20.
Spectrum, Wirkung auf Silberverbindungen 6. 51.
— zum Reinigen vom Silberbad 79.
Stärkekleister 138.
— -Papier 9. 18. 62.
Stahlmesser zum Zerschneiden von Carton 135.
Steinbach-Papier 57.

Tapioka-Stärke 9. 63.
Temperatur beim Trocknen von Albuminpapier 73.
— beim Tonen 121.
— — Fixiren 123.
Terpentinöl im Glanzwachs 14. 146.
Tinctur zum Heisssatiniren 144.
Titriren der Silberbäder 85.
Tonen s. Goldbad.
Tonbad s. Goldbad.
Ton- und Fixirbad, gemischt 119.
Tonen nach dem Fixiren 119.
Trocknen des Albuminpapieres 72.
— gesilberter Papiere 101.
— der Copien 131.
Trimmer 136.

Ueberchlorsäure im Silberbade 35. 80.
Uebermangansaures Kali zum Reinigen vom Silberbad 79.
Unterschwefligsaures Natron s. Fixirnatron.

Verblassen der Bilder 151.
Verbrauch an Silber im Copirprocess 83.
— — Gold 113.
— — Fixirnatron 123.
— — Albumin 67.
Vergilben der Copien 23. 151.
Vergolden s. Goldbad.
Verziehen der Papierbilder 154.
Vignetten-Bilder 104.
— -Masken 108.
Visit-Format 133.

Wachs zum Poliren der Copien 14. 145.
Wachsleinwand zum Aufbewahren von gesilbertem Papier 92.
Waschen gesilberter Papiere 16. 25. 94.

Waschen der Copien vor dem Vergolden 120.
— — — nach dem Fixiren 125.
Waschapparate für Papierbilder 125.
Weihrauch für Harz-Papier 160.
Weinsäure im Goldbade 12.
— — Silberbade 95.
Weinsäure-Salze im Copirprocess 34. 36. 63.
Wiederherstellung alter Silberbäder 78.
Wiederherstellung vergilbter Copien 155.
Zucker im Silberbade 80. 82.
Zusammensetzung der Silber-Copien 19. 21. 22.
— — Goldsalze 112.
— — Silberbäder 84.
Zuschneiden der Cartons 135.
— — Abdrücke 136.
Zusätze zum Silberbade 79.